Série B
N° 18

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES

pour obtenir

le Grade de Docteur-ès-Sciences Physiques

par

Francis GOBIN
Ingénieur E. N. S. M. (I. P. O.)

1re Thèse : CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES ACIERS INOXYDABLES AUSTENITIQUES

2e Thèse : Propositions données par la FACULTÉ

Soutenues le 12 Juin 1959 devant la Commission d'Examen

Commission d'Examen { MM. LE MOAL, Président ; SCHMITT, DUNOYER, HAGENMULLER } Examinateurs

Imprimerie Valentin Chaigneau — Nantes
1959

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549206_0003

Série B
N° 18

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES

pour obtenir

le Grade de Docteur-ès-Sciences Physiques

par

Francis GOBIN
Ingénieur E. N. S. M. (I. P. O.)

1re Thèse : CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES ACIERS INOXYDABLES AUSTENITIQUES

2e Thèse : Propositions données par la FACULTÉ

Soutenues le 12 Juin 1959 devant la Commission d'Examen

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Commission d'Examen { MM. LE MOAL, Président ; SCHMITT, DUNOYER, HAGENMULLER } Examinateurs

Imprimerie Valentin Chaigneau — Nantes
1959

UNIVERSITÉ DE RENNES
FACULTÉ DES SCIENCES

DOYEN :

M. LE MOAL

ASSESSEUR :

M. POISSON

DOYENS HONORAIRES :

MM. BOUZAT, MILON, TREHIN, SCHMITT

PROFESSEURS HONORAIRES :

MM. BOUZAT, CONDUCHE, ANTOINE, FREYMANN

PROFESSEURS TITULAIRES

Mlle CHARPENTIER Marie Mlle LIBERMANN Paulette M. MARTIN Yves M. PAUC Christian	Sciences Mathématiques
MM. LE BOT Jean RAVILLY Emile SCHMITT Max VACHER Michel	Sciences Physiques
MM. DUNOYER Jean LE MOAL Henri SALMON-LEGAGNEUR François VENE Jean	Sciences Chimiques
MM. HAGENE Philippe NICOLLON DES ABBAYES Henri POISSON Raymond VAUGIEN Léon	Sciences Biologiques
M. MILON Yves	Sciences de la Terre

PROFESSEURS ET MAITRES DE CONFERENCES

MM. BRILLOUET Georges Mlle DELAVAULT Huguette MM. GLAEZER Georges GUERINDON Jean Mlle RENAUDIE Josette	Sciences Mathématiques
MM. BOULLOUD André LE MONTAGNER Serge MEZENCEV Romane MONOD-HERZEN Gabriel PIRONNEAU Yves VIGNERON Léopold	Sciences Physiques
MM. GRILLOT Edmond HAGENMULLER Paul LEVAS Emile MAITTE Pierre PELTIER Daniel	Sciences Chimiques
Mlle DEBRAUX Germaine MM. MARBOUX-STROMBERG Claude MAILLET Pierre RICHARD Gaston VILLERET Serge	Sciences Biologiques
Mlle RENAUD Aline	Sciences de la Terre

Secrétaire principal de la Faculté : M. BOURDIGUEL

A mon Maître,

MONSIEUR LE PROFESSEUR MAX SCHMITT

Hommage de respect
et de profonde reconnaissance.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES ACIERS INOXYDABLES AUSTENITIQUES

INTRODUCTION

Dans le vaste domaine des aciers alliés, les aciers dits inoxydables, c'est-à-dire non soumis, en principe, aux effets de la corrosion atmosphérique, peuvent être classés en deux catégories : les aciers martensitiques et ferritiques au chrome et les aciers austenitiques au chrome-nickel du type 18-8 (Cr 18 %, Ni 8 %).

La présente étude se limitant à ces derniers exclut donc les aciers non alliés, les aciers alliés perlitiques, martensitiques et ferritiques ainsi que les aciers austenitiques dits réfractaires à teneurs plus élevées en éléments d'addition que les aciers du type 18-8.

Les aciers de la seconde catégorie se divisent eux-mêmes en deux groupes : les aciers au chrome-nickel 18-8 et les aciers au chrome-nickel-molybdène 18-8 Mo.

Bien que baptisés inoxydables, tous ces aciers peuvent être sujets à différentes formes de corrosion, la plus dangereuse étant de loin la corrosion intergranulaire ou fissurante. L'acier sujet à cette grave « maladie » peut dans les cas les plus caractérisés se transformer, quand il reste au contact prolongé de certains réactifs, en une véritable poussière cristalline.

On sait aujourd'hui que la présence de carbone dans l'acier de base est responsable de cette corrosion par suite de la précipitation de carbures aux joints des grains. Quant au mécanisme exact, il est encore controversé et plusieurs hypothèses tentent d'expliquer le phénomène. Parmi ces hypothèses, la plus généralement admise est celle qui suppose l'existence d'une déchromisation des régions voisines des frontières des grains provoquée par la formation de carbures mixtes de chrome et de fer répondant principalement à la formule $(Cr, Fe)_{23} C_6$. Au cours de la présente étude, nous admettrons la validité de cette hypothèse considérée d'ailleurs comme simple hypothèse de travail.

Quatre remèdes principaux utilisés industriellement permettent d'éviter ou tout au moins d'atténuer la corrosion intergranulaire (1) * :

1 — **Abaissement de la teneur en carbone :** Puisque le carbone est responsable de la corrosion intergranulaire, le remède le plus simple consiste à diminuer la teneur en carbone au-dessous d'un certain seuil critique voisin de 0,025 %. Malheureusement, les difficultés rencontrées dans l'application de cette méthode augmentent considérablement le prix de revient des aciers dits à bas carbone.

* Voir Bibliographie.

2 — **Addition de molybdène :** Le renforcement de l'action passivante du chrome par un élément métallique ayant des qualités similaires, comme le molybdène, permet d'obtenir des aciers exempts de corrosion intergranulaire avec des teneurs en carbone de l'ordre de 0,05 %, pour une addition de 2 à 3 % de molybdène environ. Ces aciers dits 18-8 Mo présentent en outre une résistance à la corrosion générale remarquablement accrue par la présence du molybdène.

3 — **Obtention d'une structure austeno-ferritique :** L'obtention volontaire de la structure mixte austeno-ferritique par élévation de la teneur en chrome a pour but d'écarter toute menace de corrosion intergranulaire de l'acier. En effet, l'expérience montrant que les carbures précipitent de préférence dans les îlots ferritiques, leur action nocive aux joints des grains se trouve ainsi écartée. Malheureusement, l'allongement réduit de ces aciers et le danger d'apparition éventuelle de la phase sigma permettent difficilement de les utiliser à la confection de pièces appelées à subir d'importantes déformations en service.

4 — **Stabilisation de l'acier :** La stabilisation qui est de loin le procédé le plus utilisé, consiste à additionner l'acier d'un élément fixateur du carbone, c'est-à-dire ayant pour le carbone une affinité supérieure à celle du chrome.

Les éléments stabilisants sont le tantale, peu employé, le niobium (columbium dans la littérature étrangère) et surtout le titane.

Si la stabilisation est bien conduite (teneur suffisante en élément stabilisant, traitements thermiques corrects), l'acier résiste parfaitement à la corrosion intergranulaire quelle que soit la teneur en carbone.

Naturellement, plusieurs de ces remèdes peuvent être appliqués simultanément, ce qui permet d'obtenir, par exemple, des aciers au molybdène stabilisés au titane qui présentent, en plus de leur insensibilité à la corrosion intergranulaire, les avantages conférés par la présence du molybdène, à savoir une augmentation des caractéristiques mécaniques et une résistance accrue aux autres formes de corrosion. On conçoit dès lors la complexité du problème et les difficultés d'interprétation des examens métallographiques. Aussi, toute recherche dans ce domaine nécessitera un examen préalable des structures. Dans cet ordre d'idées et dans le cas des aciers inoxydables 18-8, l'étude des conditions de stabilité des austenites est fondamentale. Nous lui avons consacré le premier chapitre.

Les traitements de sensibilisation étant très importants au point de vue des contrôles industriels, nous avons réuni dans le chapitre 2 tous les renseignements permettant, pour un métal donné, de choisir judicieusement le traitement offrant le plus grand nombre d'avantages.

Comme les protocoles d'essais de corrosion intergranulaire diffèrent suivant les pays et même suivant les laboratoires, une comparaison s'imposait : nous avons pu ainsi nous placer dans les conditions optima de recette des nuances d'aciers inoxydables utilisées industriellement. Le chapitre 3 est réservé à cette importante question.

Les conclusions générales de ces trois chapitres s'appliquent à tous les aciers inoxydables aussi bien austenitiques qu'austeno-ferritiques.

Pour serrer de plus près notre étude, nous avons été amené à approfondir les propriétés relatives aux aciers 18-8 ordinaires et aux aciers 18-10 à bas carbone : ce sera l'objet du chapitre 4.

Le chapitre 5 traitera de l'influence de l'addition de molybdène et le chapitre 6 nous permettra d'étudier avec précision l'influence des additions d'éléments stabilisants.

Quant aux aciers à structure mixte austeno-ferritique, à cause de leur texture particulière, nous les avons groupés dans un chapitre spécial, le 7e.

Enfin, il était particulièrement intéressant de pouvoir vérifier au moyen du microscope électronique les hypothèses émises et d'examiner spécialement le joint des grains. Ceci nous a conduit à reprendre un certain nombre d'échantillons. Les observations faites forment le chapitre 8.

En résumé, de nombreux facteurs influent sur la précipitation des carbures et, par suite, sur la déchromisation des zones frontières des grains. La complexité d'une étude générale et complète est telle que jusqu'ici, à notre connaissance et malgré d'importantes études partielles, aucun travail d'ensemble n'a été entrepris. Aussi notre objectif a-t-il été d'essayer de combler cette lacune en déterminant l'influence simultanée des différents facteurs. Nous n'avons pu mener à bien ce travail qu'en utilisant la méthode statistique, ce qui nous a conduit à examiner près de 700 échantillons, les uns à bas carbone additionnés ou non de molybdène, les autres plus riches en carbone mais corrigés par des éléments stabilisants et présentant, soit le plus souvent une structure entièrement austenitique, soit une structure mixte austeno-ferritique. Cette étude permet non seulement de donner une interprétation des phénomènes, mais encore de démontrer l'influence souvent négligée, parfois même ignorée, de la grosseur du grain.

Ce travail a été effectué, partie au Laboratoire de Métallurgie de la Marine à Indret, partie dans les Laboratoires de l'Ecole Nationale Supérieure de Mécanique de Nantes sous la haute direction de Monsieur le Professeur SCHMITT, Directeur de l'Ecole.

Je tiens à exprimer ici ma profonde gratitude aux Directeurs de ces deux établissements pour les conseils et les encouragements qu'ils ont bien voulu me donner.

Je tiens également à remercier Monsieur le Doyen LE MOAL qui a bien voulu accepter la Présidence de mon Jury ainsi que Messieurs les Professeurs membres de la Commission d'Examen, sans oublier tous ceux qui m'ont aidé dans mes recherches.

Chapitre I

DE LA STABILITE DES AUSTENITES

La répartition des carbures précipités aux joints des grains influe considérablement sur la résistance à la corrosion intergranulaire et dépend essentiellement de la nature des phases en présence : austenite ou ferrite.

Nous avons, en conséquence, tout en passant en revue l'état actuel de nos connaissances sur les structures présentées par les aciers inoxydables, jugé nécessaire d'étudier dans un 1er chapitre les facteurs qui conditionnent le degré de stabilité de l'austenite qui peut, dans certains cas, suivant sa composition et les traitements thermiques et mécaniques subis, se transformer partiellement en ferrite, soit spontanément (structure mixte austeno-ferritique), soit après écrouissage profond (métastabilité).

Dans un 1er paragraphe, nous avons traité du diagramme ternaire d'équilibre fer-nickel-chrome et préconisé un réactif chimique permettant d'obtenir d'excellentes micrographies d'aciers inoxydables.

Dans la pratique industrielle et dans les laboratoires de contrôle métallographique, le diagramme Fe-Ni-Cr utilisé n'est pas le diagramme ternaire d'équilibre, mais un diagramme pratique appelé diagramme de Maurer. Mais comme, en réalité, il existe, non pas un seul, mais plusieurs diagrammes divergents et même contradictoires, nous avons été conduit à étudier et à proposer un nouveau diagramme entièrement remanié d'après les résultats expérimentaux que nous avons obtenus. Cette étude fera l'objet du 2e paragraphe.

L'apparition de pseudo-martensite d'écrouissage, ferromagnétique dans les austenites métastables, difficile à mettre en évidence par simple examen micrographique, peut, par contre, être décelée par examen radiocristallographique au moyen de diagrammes tels que ceux que nous avons obtenus et dont l'étude fera l'objet du 3e paragraphe.

Une formule proposée par POST et EBERLY permet d'apprécier quantitativement le degré de métastabilité d'une austenite. Dans le 4e paragraphe, nous proposons une nouvelle formule modifiée plus en accord avec nos résultats expérimentaux et avec le diagramme Fe-Ni-Cr préconisé.

Enfin, la phase sigma, si redoutée des métallurgistes, et quelquefois présente dans les aciers 18-8 au molybdène, mérite une étude particulière qui fera l'objet du 5e et dernier paragraphe.

1, 1 — Diagramme fer — nickel — chrome

L'examen d'une coupe isotherme à 20° du diagramme ternaire Fe-Ni-Cr (2) montre que le point A : 18 Cr, 8 Ni, 74 Fe, se trouve pratiquement situé sur la ligne de séparation des deux domaines austenitique et austeno-ferritique (fig. 1, planche 1).

Il en résulte qu'une variation de la teneur en chrome ou une diminution de la teneur en nickel ou encore une addition même relativement faible d'éléments alphagènes donne une structure nettement diphasée alpha-gamma présentant un ferromagnétisme croissant avec la teneur en ferrite. On sait, en effet, que l'austenite de cette composition est amagnétique (plus exactement paramagnétique).

Pour illustrer ce qui vient d'être dit, nous avons sélectionné deux de nos micrographies — types d'aciers inoxydables, représentées figure 2, planche 2. Ces micrographies au grossissement 100 ont été obtenues après attaque par le réactif suivant :

chlorure ferrique 25 g ,

acide chlorhydrique 225 cm³.

La structure entièrement austenitique avec texture à faciès polyédrique mâclé appartient à un acier à 18 % de chrome et 13 % de nickel contenant 0,05 % de carbone et la structure mixte austeno-ferritique à un acier au molybdène à 21 % de chrome et 8 % de nickel.

1, 2 — Diagramme de MAURER

Le diagramme dit de MAURER donne les différentes structures des alliages Fe-Ni-Cr en coordonnées rectangulaires, les teneurs en chrome étant portées en abscisses et les teneurs en nickel portées en ordonnées.

Malheureusement, les différents expérimentateurs qui se sont penchés sur la question donnent des diagrammes de MAURER notablement divergents. C'est ainsi, par exemple, que les diagrammes préconisés par HOCHMANN (3) et par SCHAEFFLER (4), reproduits figures 3 et 4, planche 1, sont difficilement conciliables.

Le premier, en effet, limite les régions du plan par des courbes, tandis que le deuxième limite les mêmes régions par des droites. De plus, les coordonnées de ces limites, même en tenant compte des courbures différentes, divergent considérablement. En outre, les points de vue des deux auteurs cités ne sont pas les mêmes en ce qui concerne la partie du diagramme situé à droite. C'est ainsi que SCHAEFFLER fournit des indications sur le rapport des teneurs ferrite delta-austenite dans le domaine commun mixte austeno-ferritique qui se trouve parcouru par un réseau de droites graduées de 0 à 100 % de ferrite delta, tandis que HOCHMANN limite le domaine mixte par une courbe unique valable pour une teneur de 0,1 % de carbone.

Enfin, même les axes de coordonnées ne sont pas gradués de manière identique. HOCHMANN ne tient compte que des teneurs exactes non modifiées en chrome et en nickel, ce qui ne serait concevable que pour des alliages ne contenant pas d'autres éléments que le fer, le chrome et le nickel. Pratiquement, comme il s'agit non d'alliages théoriques, mais d'aciers contenant d'autres éléments, comme le carbone, le manganèse, le silicium et éventuellement des éléments stabilisants, il est préférable de remplacer les teneurs réelles en chrome et en nickel par des teneurs équivalentes tenant compte de la présence d'autres éléments. C'est précisément ce que fait SCHAEFFLER qui donne les formules suivantes :

$$\text{Cr \% équivalent} = \text{Cr \%} + \text{Mo \%} + 1{,}5\ \text{Si \%} + 0{,}5\ \text{Nb \%},$$

$$\text{Ni \% équivalent} = \text{Ni \%} + 30\ \text{C \%} + 0{,}5\ \text{Mn \%}.$$

La teneur en chrome équivalent est ainsi égale à la somme des teneurs en chrome réel et en éléments alphagènes affectés de certains coefficients d'équivalence.

Signalons, en particulier, que nous avons vérifié le coefficient 1 attribué au molybdène au cours de la présente étude en examinant l'influence de cet élément sur la résistance à la corrosion intergranulaire des aciers 18-8 Mo (chapitre 5).

De même, la teneur en nickel équivalent est égale à la somme des teneurs en nickel réel et en éléments gammagènes. Parmi ceux-ci, le carbone affecté du coefficient 30 joue un rôle extrêmement important.

L'examen du diagramme d'équilibre ternaire fait apparaître une anomalie dans les diagrammes de MAURER signalés, à savoir l'existence de points anguleux dans les courbes limites de l'austenite, les angles correspondant aux domaines ferritiques alpha et delta qui ne sont plus séparés pour les teneurs élevées en chrome.

Bien que ces diagrammes aient été établis pour situer les structures hors d'équilibre formées après refroidissement rapide comme le diagramme de SCHAEFFLER en principe valable pour le métal déposé par soudure, il n'en reste pas moins vrai que les points auguleux doivent disparaître.

En tenant compte des considérations précédentes et, étant donné l'intérêt pratique d'un tel diagramme, nous avons effectué un grand nombre d'examens de structures d'aciers de compositions variées. En conséquence, nous avons réalisé un nouveau tracé du diagramme représenté figure 5, planche 1, en utilisant nos résultats expérimentaux dont quelques exemples typiques sont donnés dans le tableau I et en nous inspirant, outre les diagrammes précédemment étudiés, du diagramme triangulaire à température ambiante obtenu après refroidissement rapide et publié par la publication périodique « Metals Handbook », après transposition en coordonnées rectangulaires.

— Tableau I —

Examens de structures

Repère	Type d'acier *	Composition exacte						Equivalents		Structure	Pourcentage de ferrite
		C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Cr	Ni		
A	Z 3 CN 1810	0,022	0,32	0,56	17,4	10		17,9	10,95	austenite	0
B	Z 10 CN 1808	0,183	0,57	1,20	19,25	8,3		20,1	14,4	id	0
C	Z 5 CND 1814	0,032	0,79	0,75	16,9	13,9	2,15	20,25	15,25	id	0
D	Z 5 CND 2010	0,057	0,65	1,45	19,4	10,7	2,4	22,8	13,15	austenite-ferrite delta	5
E	Z 5 CND 2008	0,041	0,50	1,60	19,7	8,15	2,6	23,05	10,2	id	35
F	Z 5 CNNb 2004	0,050	0,60	3,0	19,5	4,0		20,7	7	id	60
G	Z 10 CN 1502	0,100	0,60	1,38	15	2,3		15,9	6	martensite-austenite	85

* La désignation symbolique normalisée AFNOR répond aux règles suivantes :

Z : acier fortement allié suivi d'un nombre représentant la teneur en carbone multipliée par 100.

C : chrome — N : nickel — D : molybdène — T : titane, ces lettres étant placées dans l'ordre des teneurs décroissantes et suivies de 2, 4 ou 6 chiffres représentant les teneurs moyennes qui correspondent aux éléments placés dans le même ordre.

Le pourcentage de ferrite a été déterminé sur épreuve micrographique par la méthode statistique des pointés de GELAIN (5).

Dans le diagramme que nous proposons, seules les courbes limites des domaines ferritique et austenitique sont tracées avec netteté bien que la position de la courbe inférieure dépende beaucoup de la vitesse du refroidissement. Par contre, les phases alpha (ferrite alpha), alpha prime (martensite) et delta (ferrite delta) qui sont morphologiquement semblables et forment en quelque sorte un milieu continu ne sont séparées que par des bandes hachurées assez mal précisées pour permettre le passage graduel d'une structure à une autre. Les repères A B, C, ... correspondant aux compositions du tableau I ont été reportés sur le diagramme. Les structures mixtes sont reproduites figure 6, planche 2 sous forme de micrographies prises au grossissement 200 après différents modes de polissage et emploi de réactifs d'attaque variés, notamment du réactif au chlorure ferrique dont nous avons précédemment donné la composition. Les micrographies D, E et F représentent des structures mixtes diphasées austenite-ferrite delta sous trois aspects bien différents et la micrographie G représente la structure mixte martensite-austenite.

1, 3 — **Pseudo-martensite d'écrouissage**

L'écrouissage profond, en déformant les cristaux, provoque la transformation gamma-alpha le long des plans de glissement des aciers austenitiques dont le point figuratif sur le diagramme Fe-Ni-Cr avoisine la ligne de séparation des domaines gamma et gamma-delta. Un durcissement considérable se produisant, avec apparition du ferromagnétisme (6), la phase alpha qui prend naissance est désignée sous le nom de pseudo-martensite d'écrouissage (7 à 10).

La micrographie représentée figure 7, planche 3, prise au grossissement 100, met en évidence les traces des dislocations et des plans de glissement (slip-bands) dans les cristaux d'austenite écrouie, mais ne permet pas de reconnaître si une transformation partielle gamma-alpha s'est produite.

Pour déterminer expérimentalement la métastabilité d'une austenite, en plus des deux méthodes classiques : augmentation de dureté et ferromagnétisme, nous avons recherché par radiocristallographie X, méthode DEBYE et SCHERRER, l'apparition éventuelle des raies caractéristiques de la phase alpha dans les radiogrammes.

Tous les diagrammes radiocristallographiques que nous avons enregistrés sur film photographique ont été obtenus au moyen d'une anticathode de fer ou de cobalt sous une tension de 25 à 30 kV. Nous en avons sélectionné cinq reproduits figure 8, planche 3, appartenant aux deux aciers repérés A et C dans le tableau I, A étant, rappelons-le, un acier 18-10 à bas carbone et C un acier au molybdène contenant 18 % de chrome et 14 % de nickel. Le rayonnement n'ayant pas été filtré, les raies K bêta sont visibles, mais ne gênent pas l'identification des raies K alpha avec lesquelles il est impossible de les confondre.

Les radiogrammes que nous avons obtenus sur les aciers hypertrempés ne comportent que les raies DEBYE et SCHERRER ayant pour indices de MILLER 111, 200, 220, 311 représentant les plans réticulaires principaux de l'austenite qui appartient au système cubique à faces centrées avec une maille égale à 3, 60 A environ. La ponctuation des raies qui indique une grosseur de grain élevée s'explique sans difficulté, le traitement d'hypertrempe provoquant normalement la recristallisation et la régénération du grain.

Le radiogramme obtenu sur l'acier 18-10 après écrouissage faible consécutif à un corroyage à froid ne dépassant pas un coefficient de 0,40 montre que l'acier est toujours entièrement austeni-

tique, bien que le grain se soit finement fragmenté, comme l'atteste l'homogénéité des raies. Par contre, les radiogrammes obtenus après écrouissage profond consécutif à un corroyage de plus de 0,60 mettent immédiatement en évidence la différence de comportement des deux aciers. Dans le diagramme de l'acier 18-10, les raies de l'austenite ont presque disparu, tandis que les raies caractéristiques de la ferrite ayant pour indices 110, 200 et 211 sont apparues avec une forte intensité. L'austenite 18-10 doit donc être considérée comme métastable, c'est-à-dire transformable par écrouissage en martensite. Par contre, aucune raie alpha n'étant apparue dans le radiogramme de l'acier au molybdène, l'austenite correspondante est stable, cette stabilité étant évidemment due à l'influence gammagène du nickel présent en teneur élevée et cela malgré l'influence alphagène du molybdène.

Ces résultats expérimentaux nous ont permis de compléter le diagramme Fe-Ni-Cr représenté figure 5, planche 1, par une zone de métastabilité de l'austenite limitée supérieurement par le passage à l'austenite stable et inférieurement par la courbe d'apparition de la ferrite delta. Naturellement, le point figuratif de l'acier 18-10 repéré A se trouve placé dans cette zone, tandis que le point figuratif de l'acier au molybdène repéré C se trouve dans la région de l'austenite stable.

1,4 — **Formule de POST et EBERLY**

POST et EBERLY (11) proposent une formule permettant d'apprécier quantitativement le degré de métastabilité d'une austenite. Cette formule est la suivante :

$$\Delta = Ni + 0{,}5\ Mn + 35\ C - 15 - \frac{(Cr + 1{,}5\ Mo - 20)^2}{12}$$

Si l'indice Δ est nul ou positif, l'austenite est stable et son degré de stabilité peut être mesuré par la valeur de l'indice. Si l'indice Δ est négatif, l'austenite est métastable et son degré d'instabilité est d'autant plus élevé que l'indice est plus grand en valeur absolue.

Pour l'acier métastable 18-10 repéré A, on trouve : $\Delta = -4{,}50$, valeur négative, et pour l'acier 17-14 au molybdène repéré C, on trouve $\Delta = 0{,}38$, valeur positive normale pour une austenite stable, quoique paraissant un peu faible.

Il est intéressant de constater qu'une augmentation ou une diminution du chrome tend à produire le même effet, à savoir une baisse de la stabilité de l'austenite. Cette constatation s'explique facilement en remarquant que la formule représente précisément l'équation de la courbe limite de la zone de métastabilité quand $\Delta = 0$, courbe que nous avons tracée sur le diagramme Fe-Ni-Cr que nous proposons.

D'après la formule de POST et EBERLY, cette courbe limite est une parabole de la forme :

$$Ni\ équ. - Ni_o = \frac{(Cr\ équ. - Cr_o)^2}{12}$$

Ni_o et Cr_o étant les coordonnées du sommet respectivement égales à 15 et 20.

Cette équation représentant mal la courbe que nous avons déduite de plusieurs résultats expérimentaux, courbe que nous avons tracée sur le diagramme de la figure 5, nous proposons de prendre :

$Ni_o = 14$

$Cr_o = 18$

et pour équation de la courbe-limite :

$$\text{Ni équ.} - 14 = \frac{(\text{Cr équ.} - 18)^2}{10},$$

les valeurs équivalentes étant celles données par SCHAEFFLER que nous avons déjà adoptées et non celles données par POST et EBERLY.

Finalement, la formule de stabilité des austenites que nous proposons sera la suivante :

$$\Delta = \text{Ni} + 0{,}5\ \text{Mn} + 30\ \text{C} - 14 - \frac{(\text{Cr} + \text{Mo} + 1{,}5\ \text{Si} - 18)^2}{10}$$

Si nous appliquons cette formule aux aciers A et C, nous trouvons :

pour l'acier A métastable : $\Delta = -3{,}05$
pour l'acier C stable : $\Delta = +0{,}75$,
valeurs en accord avec nos résultats expérimentaux.

Signalons pour terminer cette étude particulière la formule de BLOOM (12) qui donne la teneur limite en nickel du passage de l'austenite pure en structure mixte austeno-ferritique :

$$\text{Ni} = \frac{(\text{Cr} + 2\ \text{Mo} - 16)^2}{12} - \frac{\text{Mn}}{2} + 30\ (0{,}1 - \text{C}) + 11.$$

Nous remarquerons simplement que cet auteur donne : $Cr_o = 16$ au lieu de 20 pour POST et EBERLY et 18 que nous proposons ; $Ni_o = 14$, valeur que nous avons adoptée et 30 comme coefficient du carbone, valeur analogue à celle de SCHAEFFLER. Par contre, il attribue au molybdène le coefficient 2, valeur en désaccord avec SCHAEFFLER et avec nos résultats.

Nous n'insisterons pas davantage sur cette formule, car l'article cité déjà ancien ne précise pas si la limite gamma-zone mixte se rapporte à l'état après refroidissement naturel ou après écrouissage, autrement dit s'il s'agit d'austenite métastable ou franchement instable.

1,5 — **La phase sigma :**

La phase isomorphe de la combinaison Fe Cr du diagramme fer-chrome appelée phase sigma ne se rencontre pas, en principe, dans les aciers 18-8 ordinaires (13). Toutefois, le molybdène ou le tungstène favorisant l'apparition de cette phase fragile, il est possible de détecter de temps en temps sa présence dans les aciers austeno-ferritiques (14).

La phase sigma fut découverte en 1927 par BAIN et GRIFFITHS (15) dans les alliages Fe-Ni-Cr et par CHEVENARD (16) qui observa la même année une anomalie de dilatation dans les alliages Fe-Cr ayant subi un chauffage prolongé vers 800°.

En 1931, WEVER et JELLINGHAUS (17) confirmèrent la formation au-dessus de 600° d'une phase fragile dans les alliages Fe-Cr et dans certains alliages Fe-Ni-Cr, cette phase disparaissant à une température voisine de 1000° (18).

En 1934, ERIKSSON (19), après étude radiocristallographique du système Fe-Cr, obtint la preuve très nette de l'existence de la phase sigma parfaitement identifiée aujourd'hui par les rayons X (20).

Enfin, en 1936, JETTE et FOOTE (21) montrèrent que cette phase se forme surtout dans les alliages commerciaux contenant de nombreuses impuretés ou ayant subi un écrouissage préalable.

Une remarquable description de la formation de sigma dans les alliages binaires Fe-Cr a été donnée par COOK et JONES (22) qui en ont déterminé avec précision le diagramme d'équilibre. SCHAFMEISTER et ERGANG (23), REES, BURNS et COOK (24), puis NICHOLSON, SAMANS et SHORTSLEAVE (25) et enfin BUCHHOLTZ, KRAECHTER et KRAEMER (26), expérimentateurs allemands et américains, ont étudié de même, soit les alliages ternaires Fe-Ni-Cr purs, soit les aciers au nickel-chrome.

Tous ces auteurs sont arrivés à la conclusion que la phase sigma se forme principalement vers 800° aux dépens de la ferrite delta (27) dans les aciers à structure mixte austeno-ferritique. Il en résulte que les éléments alphagènes comme le chrome, le molybdène (28), l'aluminium (29), le tungstène, le silicium ou le titane favorisent l'apparition de la phase sigma ou, ce qui revient au même, réduisent considérablement la durée nécessaire à la germination de la phase, durée qui peut passer, par exemple, de 10 000 heures à quelques minutes. Cette durée peut être réduite aussi par l'écrouissage ou le forgeage à la température de recristallisation (30).

Les aciers 18-8 au molybdène ont été spécialement étudiés par BOWEN et HOAR (31), par BRAUMANN et KRAECHTER (32), par VACHER et BECHTOLDT (33) et par K. KUO (34). Ces auteurs ont exécuté des traitements thermiques variés, puis ont étudié les phases obtenues au microscope optique, aux rayons X et après analyse chimique. Ils ont trouvé les compositions des différentes phases en accord avec celles découvertes par SHIRLEY (35), à savoir, dans un acier 18-8-3 :

austenite : Cr 15 ; Ni 10 et Mo 2,5,
ferrite delta : Cr 23 ; Ni 6 et Mo 4,
phase sigma : Cr 28 ; Ni 3,5 et Mo 8.

Les effets nocifs de la phase sigma (36) sont aujourd'hui bien connus. Si elle forme un réseau, l'abaissement de la résilience devient considérable et rend l'acier inutilisable en l'absence de traitement ultérieur de régénération. Certains auteurs (37) considèrent qu'une hypertrempe à une température atteignant 1150° suivie d'un refroidissement à l'eau ou à l'huile est nécessaire pour obtenir la disparition complète de la phase sigma formée. Si, par contre, la phase se trouve sous forme de particules isolées, l'emploi du métal reste possible même sans traitement régénérateur.

La phase sigma est un constituant extrêmement dur (70 ROCKWELL C), amagnétique et de structure cristalline tétragonale à 30 atomes par maille avec a = 8,798 A et c = 4,546 A d'après SCHOEMACKER et BERGMAN (38). Elle est principalement formée de la combinaison intermétallique Fe Cr avec possibilité de remplacement partiel du fer par un élément gammagène et du chrome par un élément alphagène comme le molybdène ou le tungstène en particulier, ce qui explique pourquoi ces derniers éléments favorisent la formation de la phase sigma.

La détection micrographique de sigma est considérée par tous les expérimentateurs comme assez délicate (18). Il est, en effet, difficile de différencier les uns des autres tous les constituants qui sont susceptibles d'apparaître dans les aciers inoxydables :

DULIS et SMITH (39) donnent quelques réactifs pour attaque chimique, GILMAN (40) donne des compositions de bains électrolytiques et le comité A. S. T. M. préconise les réactifs aujourd'hui classiques de Murakami, de Vilella ou de Marble et surtout le bain électrolytique au cyanure de sodium à 10 % que nous avons expérimenté et qui donne d'excellents résultats (20). Signalons aussi le bain électrolytique à l'acide citrique additionné d'iodure de potassium qui fait apparaître sigma en relief (14) comme nous avons pu le vérifier.

L'article paru dans ARCHIV für das EISENHUETTENWESEN de mars 1955 (41) donne de nombreuses indications sur la mise en évidence micrographique des carbures et de la phase sigma.

Après avoir essayé plusieurs réactifs, nous avons pu constater que le réactif électrolytique ayant la composition suivante :

permanganate de potassium : 4 g,

soude caustique : 4 g,

eau : 100 cm³.

(réactif de WACHÉ ou de GROESBECK) donnait d'aussi bons résultats que le bain au cyanure. Aussi l'avons-nous adopté de préférence à ce dernier parce qu'il présente l'avantage de n'être pas toxique.

Nous avons aussi expérimenté l'examen micrographique par constrate de phase sans attaque après polissage électrolytique soigné au bain acétoperchlorique. Cette méthode d'observation s'est révélée excellente en permettant de distinguer sans ambiguïté l'austenite, la ferrite et la phase sigma bien que ces différents constituants soient invisibles en lumière normale en l'absence d'attaque chimique ou électrolytique.

La figure 9, planche 3, reproduit deux micrographies, l'une prise au grossissement 1 600 après attaque électrolytique au réactif précédemment adopté, l'autre prise au grossissement 800 en contraste de phase positif. La micrographie prise après attaque provient d'un acier à bas carbone au molybdène fortement chargé en chrome Z 2 CND 2213 et donc austeno-ferritique. L'examen a été fait sur une éprouvette de corrosion intergranulaire ayant subi un chauffage prolongé à 700°, qui s'est rompue net dès le début du pliage. La rupture n'est nullement due à la corrosion inexistante dans cet acier à bas carbone et contenant en outre 3 % de molybdène, 3 % de manganèse et chargé en azote, mais à l'extrême fragilité de la phase sigma apparaissant sur la micrographie sous forme de petites taches claires dans une plage interdendritique foncée de ferrite partiellement transformée. A faible grossissement, la distinction entre les deux phases n'apparaît pas et nous avons dû utiliser un grosissement très élevé. Cette micrographie a pu être obtenue après polissage électrolytique au bain acétoperchlorique de JACQUET (42) suivie d'une attaque électrolytique au réactif dit de WACHÉ ou de GROESBECK (solution sodée de permanganate de potassium) sous une tension de 6 V pendant 2 mn. Sur la micrographie sans attaque prise en contraste de phase, le fond matriciel gris est de l'austenite, la ferrite apparaît en gris plus foncé et la phase sigma est représentée par le constituant le plus clair. Cette micrographie a été obtenue sur un acier à teneur moyenne en carbone, au molybdène et stabilisé au titane Z 5 CNDT 2008 présentant la structure mixte austenite-ferrite. Ce dernier constituant a été partiellement transformé en phase sigma par un chauffage prolongé de 3 h à 850° suivi d'un refroidissement lent au four. L'examen en contraste de phase n'a pu être effectué qu'après polissage électrolytique soigné au bain acétoperchlorique.

Citons, pour terminer cette étude sur la phase sigma, la méthode originale préconisée par BUNGARDT et SYCHROVSKY (43) consistant à faire revenir à 500° pendant 30 mn une éprouvette polie, ce qui permet d'obtenir des colorations différentes suivant la nature des phases. Cette méthode ne nous a pas donné de résultats satisfaisants en ce qui concerne la phase sigma.

En résumé, comme apports personnels, nous avons signalé dans cette étude comment nous avons pu distinguer micrographiquement la phase sigma des autres phases, soit par emploi d'un réactif particulier au permanganate de potassium en solution sodée, soit par examen en contraste de phase après polissage électrolytique soigné.

Chapitre II

DU TRAITEMENT DE SENSIBILISATION

La précipitation des carbures, principalement localisés aux joints des grains, se produit quand l'acier est porté et maintenu pendant un temps suffisant à des températures comprises entre 500° et 800° environ. En effet, au delà de cette zone de températures, les carbures entrent en solution ou, plus exactement, se décomposent et disparaissent, le carbone libéré formant avec l'austenite une solution solide d'insertion. Quant aux températures inférieures à 500°, les vitesses de réaction et les mobilités des atomes par diffusion deviennent trop faibles pour permettre la formation des carbures.

Après avoir donné dans le premier paragraphe quelques détails concernant le traitement dit d'hypertrempe, nous exposons dans les deux paragraphes suivants l'état actuel de nos connaissances sur la conduite des traitements de contrôle dits traitements de sensibilisation ayant pour but de provoquer la précipitation des carbures de chrome aux joints des grains des aciers inoxydables austenitiques éventuellement sujets à la corrosion intergranulaire. Après avoir mis en relief la complexité de ces phénomènes de précipitation, nous avons essayé de donner une explication simple de chaque anomalie apparente constatée par les expérimentateurs qui se sont penchés sur la question.

Nous avons ensuite montré expérimentalement dans le 4e paragraphe que le traitement de sensibilisation normal N consistant en un chauffage à 700° suivi d'un refroidissement contrôlé très lent présentait le maximum d'efficacité pratiquement réalisable.

Enfin, pour terminer cette étude, nous donnons dans le 5e et dernier paragraphe deux micrographies d'aciers sensibilisés présentant une importante déchromisation des joints des grains provoquée par la précipitation des carbures.

2,1 — **Traitement d'hypertrempe**

Théoriquement, il est facile d'éviter le danger éventuel de corrosion intergranulaire par un traitement d'hypertrempe vers 1 125° qui dissout les carbures et évite leur précipitation au moment de la traversée de la zone critique grâce à la grande vitesse du refroidissement, la trempe s'effectuant à l'eau ou plus couramment à l'huile. En pratique, s'il s'agit de pièces importantes, il n'est pas toujours possible de réaliser un tel traitement, ce qui oblige alors à utiliser des aciers exempts de corrosion intergranulaire.

Mention spéciale doit être faite au sujet de la soudure des aciers inoxydables. De chaque côté du cordon de soudure, une bande étroite de métal s'est évidemment trouvée pendant un certain temps dans la zone critique de température et il en résulte une corrosion connue sous le nom de corrosion en lame de couteau (knife edge attack). Le remède consiste là encore à hypertremper la pièce après soudage dans la mesure où cette opération est pratiquement réalisable, ce qui n'est pas souvent le cas.

Au sujet du traitement d'hypertrempe, il est nécessaire de maintenir le métal un temps suffisant vers 1125° pour obtenir la mise en solution de tous les carbures. Or cette durée dépend

beaucoup de la grosseur des particules plus ou moins coalescées et aussi de leur composition. Il est possible de diminuer cette durée en portant la température d'hypertrempe à une valeur supérieure, par exemple au-dessus de 1200°. Mais un danger autrement plus grave menace alors l'expérimentateur, à savoir le grossissement du grain qui augmente avec la durée de maintien, ce qui provoque un abaissement considérable des caractéristiques mécaniques.

2,2 — **Température de sensibilisation**

Pour étudier la précipitation des carbures, il est nécessaire de procéder à un traitement dit traitement de sensibilisation. Ce traitement doit s'effectuer à une température optima donnant le plus grand nombre possible de carbures précipités. Malheureusement, nombreuses sont les controverses qui divisent les expérimentateurs qui se sont penchés sur la question, ce qui ne doit pas surprendre, car le choix d'une température optima de sensibilisation dépend de multiples facteurs.

C'est ainsi que les carbures de chrome précipitent de la solution solide austenitique entre 425° et 870° environ, mais si la précipitation est d'autant plus facile que la température est plus élevée, la vitesse de diffusion étant plus grande, il y a lieu de tenir compte du fait agissant en sens inverse que la solubilité croît rapidement avec la température, comme le montre la courbe de saturation établie par BAIN et ABORN (3) et reproduite figure 10, planche 1. De plus, les carbures étant précipités aux frontières des grains en formant un réseau continu, peuvent se rassembler par coalescence, ce qui rompt la continuité du réseau, rendant l'acier à nouveau insensible à la corrosion intergranulaire, phénomène qui peut se produire si la température choisie pour le traitement de sensibilisation est trop élevée.

Toutes ces considérations contraires prouvent combien il est difficile de prévoir « a priori » la température optima de la sensibilisation qui dépend, entre autres, de la nature du métal et, en particulier, de sa composition, des traitements mécaniques et thermiques antérieurs et surtout de la durée du traitement de sensibilisation. C'est ainsi que le degré d'écrouissage provoquant une première précipitation d'une partie des carbures dans les plans de glissement diminue d'autant la sensibilité à la corrosion intercristalline par rapport à l'acier hypertrempé.

La température d'hypertrempe joue aussi un rôle important : HOCHMANN (3) signale qu'un acier 18-10 à 0,07 % de carbone hypertrempé à 950° est sensibilisé après traitement à 500°, mais non à 600° et, inversement, après hypertrempe à 1050°, le même acier reste insensible à 500° et se révèle sensible à 600°.

Ces faits s'expliquent ainsi :

Si la température d'hypertrempe n'est pas suffisamment élevée, une partie des carbures précipités n'entre pas en solution ou bien l'effet d'un écrouissage préalable n'est pas complètement supprimé. Il en résulte donc une variation de la température optima de sensibilisation qui dépend bien ainsi des traitements antérieurs subis par le métal.

Quoi qu'il en soit, la plupart des expérimentateurs considèrent que la température la plus favorable à la sensibilisation est voisine de 650°. Ainsi E. H. WYCHE (44) considère cette température comme la plus favorable au but poursuivi. De même, le traitement britannique Air Ministry s'effectue à 650° et H. A. PRAY aux Journées de la corrosion (45) donne 650°. Par contre, SAMUEL J. ROSENBERG et JOHN H. DARR (46) préconisent 550° après avoir constaté que des aciers pourtant sensibles n'avaient accusé aucune trace de corrosion après un traitement effectué à 650°. De même, E. H. SCHMIDT (47) propose 550°.

Enfin, LESTER F. SPENCER (48) signale les essais de CLARK effectués aux températures de 530°, 590°, 650° et 700° et constate qu'il ne peut être fait choix de conditions optima uni-

ques, certains aciers étant sensibilisés, les uns à 530°, d'autres à 700°, d'autres à des températures intermédiaires.

Pour préciser davantage cette importante question, nous avons nous-même procédé à des essais à différentes températures sur deux groupes de nuances qui se trouvent dans la zone d'indétermination, à savoir les nuances 18-10 à moyen carbone et 17-14 au molybdène. Nous relatons ces essais en fin de chapitre.

2,3 — Durée du traitement de sensibilisation

La durée de maintien à la température de sensibilisation joue, comme nous l'avons déjà dit, un rôle primordial. Mais le choix de cette durée reste très difficile, car il dépend, lui aussi, de facteurs apparemment contradictoires. En effet, s'il paraît normal « a priori » que la sensibilisation augmente avec la durée du traitement, il importe toutefois de ne pas dépasser la durée optima qui dépend de la nature et de l'état de l'acier considéré, car il peut se produire une coalescence des carbures avec diminution de la sensibilité par suite de la rupture du film continu de carbures ou une rediffusion du chrome à partir des parties centrales restées riches vers les régions appauvries en chrome avoisinant les frontières des grains, ce qui provoque une disparition des phénomènes de corrosion intergranulaire.

A titre d'exemple, SPENCER (48), rendant compte des essais de CLARK, signale qu'un acier 302, c'est-à-dire un 18-8 à plus de 0,08 % C n'était pas sensibilisé après 24 heures à 530° (il n'accusera que des traces de corrosion après 25 jours d'attaque dans une solution acide bouillante de sulfate cuivrique), mais l'était devenu complètement après 1 000 heures à 530° (corrosion très intense après 72 heures d'attaque). Par contre, le même acier complètement sensibilisé après 24 heures à 700° (corrosion intense après 48 heures d'attaque) se montra indemne de toute trace de corrosion après 1 000 h à 700° suivies de 25 jours d'attaque.

Ces considérations expliquent pourquoi les controverses relatives au choix de la durée optima du traitement de sensibilisation sont encore plus importantes que celles relatives au choix de la température.

En France, certaines aciéries préconisent un simple chauffage à 650° pendant une durée allant de 5 à 30 mn. L'expérience montre que cet essai, souvent suffisant en pratique, est manifestement insuffisant en réalité, car les aciers 18-10 à moyen carbone susceptibles de corrosion intergranulaire intense, sont parfois considérés après essai comme indemnes. Nous en signalons de nombreux exemples personnels au cours de ce travail. Le traitement britannique Air Ministry consiste à porter l'acier à 650° pendant une demi-heure. Il est donc analogue au traitement français 650° — 30 mn. Mais il existe aussi le traitement Air Ministry 6 h, c'est-à-dire 6 h à 650°, beaucoup plus sévère que le traitement Air Ministry d'après BLETON et collaborateurs (49). Le traitement habituel utilisé aux Etats-Unis consiste à sensibiliser à 650° pendant 2 h. Ce traitement est intermédiaire au point de vue sévérité entre les deux traitements Air Ministry. Certains expérimentateurs n'hésitent pas à considérer tous ces traitements comme insuffisamment sévères. Ainsi H. A. PRAY (45) déjà cité préconise un traitement optimum de 24 h à 650° et ROSENBERG et DARR vont jusqu'à indiquer une durée de 8 à 21 jours à 550°, ayant en l'occasion de constater que des aciers pourtant sensibles n'accusaient aucune trace de corrosion après le traitement habituel de 2 h à 650°. De même, E. H. SCHMIDT, s'il considère comme suffisamment sévère un traitement de 2 h à 550° pour le type 302 (0,08 — 0,20 C, 17-20 Cr, 8-10 Ni, 2 max. Mn et Si), propose, par contre, un traitement de 100 h à 550° pour le type 304 (0,08 max. C, 18-20 Cr, 8-10 Ni, 2 max. Mn et Si). A titre d'exemple, un acier 18-10 ordinaire sans élément stabilisant et ne contenant que 0,025 % C se

révéla sensible après avoir subi le traitement à 550° pendant 21 jours suivi d'une attaque de 14 jours dans la solution acide bouillante de sulfate cuivrique.

Les essais de CLARK signalés par SPENCER (48), et déjà cités furent effectués à des températures variables pendant des durées de 24 ou 1 000 h sans qu'il puisse être fait choix de conditions optima uniques puisque certains aciers de nuance 302 furent sensibilisés après 24 h ou après 1 000 h suivant les températures et les compositions exactes.

Il est à remarquer que tous les traitements de sensibilisation signalés possèdent une caractéristique commune, à savoir un refroidissement rapide après maintien isotherme à la température de sensibilisation. Il semble bien que la conduite de ces traitements ne soit pas idéale, car étant donné le nombre de facteurs qui entrent en jeu et la complexité des phénomènes, il serait vraiment improbable d'effectuer par hasard le traitement optimum.

Nous basant sur les considérations précédentes, nous avons choisi et appliqué aux essais figurant dans ce travail un traitement de sensibilisation spécial utilisé par certains laboratoires de contrôle métallurgique (50) et connu sous la désignation d'essai normal (essai N) concurremment avec les essais réduits à 650° (essais R) suivis de refroidissement rapide employés par certaines aciéries et à l'étranger. Le traitement normal consiste à porter le métal à 700° pendant 30 mn et à le laisser ensuite lentement refroidir suivant une loi imposée de 1° par minute jusqu'à 500°.

Les avantages d'un tel traitement sont évidents. En effet, la température optima n'étant certainement pas supérieure à 700° se trouve comprise dans la zone de refroidissement très lent. Même sans qu'il soit nécessaire de connaître cette température, l'acier s'y trouve maintenu pendant une durée appréciable et non négligeable comme dans le cas du refroidissement rapide. De plus, si le temps de maintien à 700° égal à 30 mn paraît faible, il ne faut pas oublier de tenir compte de la durée du refroidissement lent de 700 à 500°, soit 3 h 20 mn, ce qui représente en tout une durée de près de 4 heures.

L'expérience nous a montré que le traitement N était aussi sévère que les traitements les plus sévères dont il a été question. Nous verrons que nombreux sont les aciers 18-10 ordinaires à 0,025 % de carbone environ considérés partout comme indemnes et que nous avons pu sensibiliser avec le traitement N.

2,4 — **Essais effectués**

Le tableau II donne la composition chimique des nuances 18-10, la pureté chimique (norme AFNOR NF A 02-001) et les résultats des essais de corrosion intergranulaire que nous avons effectués après traitements analogues au traitement N, mais à des températures inférieures ou supérieures à 700°. Le tableau donne aussi les résultats obtenus après le traitement N lui-même. Ces résultats sont traduits soit par un zéro si aucune corrosion intercristalline n'est apparue, soit par un nombre de croix allant de 1 à 5 croissant avec l'intensité de la corrosion suivant des explications données dans le tableau IV.

Tous les éléments ont été dosés par voie chimique, sauf le silicium et le manganèse déterminés par spectrographie ultraviolette.

L'interprétation des résultats montre immédiatement que la température optima de sensibilisation est voisine de 700°. En effet, les essais effectués à 700° donnent le maximum de corrosion, ceux effectués à plus de 700° donnent sensiblement les mêmes résultats parce qu'au refroidissement, le métal passe par la température de 700° et ceux effectués au-dessous de 700° donnent une corrosion nettement moindre pour certaines nuances.

— Tableau II —

Aciers 18-10

Composition chimique						Essais de corrosion				
C	Cr	Ni	Si	Mn	Pureté	650 °	675 °	700 °	725 °	750 °
0,038	17,85	10,0	0,38	0,50	k					
0,046	17,5	10,0	0,38	0,58	k	XXXXX	XXXXX	XXXXX	XXXX	XXXX
0,035	17,4	10,0	0,59	0,62	k					
0,043	17,7	10,0	0,44	0,58	h	XX	XXX	XXXXX	XXXXX	XXXXX
0,029	17,6	10,0	0,47	0,54	k			X		
0,022	17,4	10,0	0,32	0,56	g	X	X	X	X	X
0,028	17,5	10,0	0,69	0,55	h	X	X	XXX	XX	XX
0,035	17,6	10,0	0,40	0,54	h	X	X	XX	XX	X
0,041	17,7	10,0	0,28	0,51	m	XX	XXX	XXXX	XXXX	XXX
0,037	17,8	10,0	0,23	0,50	h	XXXX	XXXX	XXXX	XXXX	XXXX
0,029	17,85	10,0	0,38	0,54	k			X	X	
0,027	17,6	9,9	0,31	0,50	k			X		

Le tableau III donne de même la composition chimique des nuances 17-14 au molybdène qui sont entièrement austenitiques à cause de leur teneur élevée en Ni et les essais de corrosion que nous avons effectués dans les mêmes conditions que ceux des aciers 18-10.

— Tableau III —

Aciers 17-14 Mo

Composition chimique							Essais de corrosion				
C	Cr	Ni	Mo	Si	Mn	Pureté	650 °	675 °	700 °	725 °	750 °
0,033	16,65	14,0	2,3	0,62	0,66	h					
0,032	16,9	13,9	2,16	0,79	0,75	k			XX	XX	X
0,034	16,65	13,9	2,32	0,69	0,74	k		X	XX	XX	XX
0,031	16,8	13,9	2,06	0,60	0,67	k					
0,035	16,75	14,0	2,29	0,62	0,68	k			X	X	

L'interprétation des résultats conduit à la même conclusion que précédemment : le traitement optimum de sensibilisation s'effectue à une température voisine de 700°-725°.

Nous pouvons donc maintenant, en conséquence, nous permettre d'affirmer que le traitement de sensibilisation le plus efficace pratiquement utilisable dans les laboratoires de contrôle est l'essai N : chauffage à 700° suivi d'un refroidissement très lent.

2,5 — Aspects micrographiques

La figure 11, planche 4, représente trois micrographies prises, la première au grossissement 100 sur un acier 18-8 ordinaire à teneur en carbone voisine de 0,1 % et les deux autres sur un acier moins chargé en carbone, environ 0,05 % au grossissement 400. Nous avons réalisé les deux premières micrographies après traitement N de sensibilisation, ce qui nous permet d'observer immédiatement l'effet d'un tel traitement sur l'acier : nous constatons, en effet, une corrosion

intense des joints par le réactif électrolytique à l'acide oxalique à 10 % que nous avons utilisé pendant 2 mn sous une tension continue de 6 V après polissage électrolytique soigné au bain acétoperchlorique n° 34 de JACQUET (42).

Le même acier examiné avant traitement dans les mêmes conditions de polissage et d'attaque n'avait permis de voir que des joints de grains à peine marqués et très étroits. Cette corrosion est visiblement due à l'attaque par le réactif des zones déchromisées avoisinant les frontières des grains dans lesquelles se sont précipités des carbures si serrés qu'ils forment un véritable réseau continu.

La preuve de ce que nous avançons conformément à l'hypothèse de travail que nous avons choisie nous est fournie par la deuxième micrographie au grossissement 400 de l'acier beaucoup moins carburé, qui permet de distinguer les uns des autres dans certains joints les zones sphériques déchromisées entourant les carbures. Ceux-ci n'étant pas assez nombreux pour former un film continu se trouvent alignés en chapelets.

Sur ces deux micrographies, nous pouvons en outre remarquer que les joints de mâcles restent très fins et déliés, ce qui indique que ces joints qui ne rompent pas la continuité du réseau cristallin ne sont pas le siège habituel des précipitations de carbures et, en conséquence, échappent à la déchromisation. Ce que nous venons de constater n'est toutefois vrai que jusqu'à un certain point seulement, car comme le montre la micrographie au grossissement 400, quelques alignements de carbures sont tout de même visibles dans les joints de mâcles.

Enfin, la troisième micrographie prise aussi au grossissement 400 correspond à l'acier peu carburé observé en contraste de phase sans attaque, mais après polissage électrolytique soigné. Les chapelets de carbures aux joints des grains apparaissent nettement, bien qu'ils soient totalement invisibles en lumière normale.

Chapitre III

ESSAIS DE CORROSION INTERGRANULAIRE

Dans ce chapitre, nous décrivons les méthodes d'essais de corrosion intergranulaire (45) utilisées en France et à l'étranger, et spécialement celle que nous utilisons au cours du présent travail.

Seules diffèrent les modalités d'exécution : composition du réactif faisant l'objet du premier paragraphe et durée d'attaque étudiée dans le 2e paragraphe. Après avoir signalé l'existence d'une norme américaine sur éprouvettes soudées au 3e paragraphe, nous précisons ensuite ce qu'il faut entendre par degrés de corrosion en joignant dans le 4e paragraphe quelques photographies que nous avons prises pour illustrer notre texte.

Enfin, nous donnons dans le 5e et dernier paragraphe deux micrographies d'échantillons fortement corrodés.

3,1 — **Composition du réactif**

Les attaques fissurantes habituellement utilisées aux Etats-Unis, en Grande-Bretagne et en France consistent à maintenir pendant un temps prolongé les éprouvettes d'essai dans une solution acide bouillante de sulfate cuivrique.

Plusieurs formules de bains sont employées. Citons la solution de STRAUSS :

sulfate cuivrique cristallisé : 100 g,
acide sulfurique concentré : 100 cm³,
eau : 900 cm³,

la solution de MONYPENNY utilisée en France :

sulfate cuivrique cristallisé : 100 g ,
acide sulfurique concentré : 100 g ,
eau : 800 cm³

et la solution d'ABORN beaucoup moins concentrée :

sulfate cuivrique cristallisé : 13 g ,
acide sulfurique concentré : 47 cm³,

par litre de solution.

Certains auteurs, toutefois, généralement à titre expérimental, utilisent un bain beaucoup plus actif que le sulfate cuivrique. Ainsi H. A. PRAY (45) emploie une solution bouillante d'acide nitrique à 65 % (essai HUEY) et d'autres expérimentateurs se servent même de mélanges sulfonitriques ou de diverses eaux régales.

3,2 — **Durée d'attaque**

La durée d'attaque habituelle est de 72 heures, mais des expérimentateurs ont montré que plus l'attaque durait longtemps et plus les essais de corrosion étaient efficaces. Ainsi H. EBLING et M. A. SCHEIL (51) signalent que des éprouvettes restées indemnes de corrosion après 72 heures dans la solution Aborn ont montré des traces de corrosion après 144 ou 216 heures et même après plus de 14 jours. ROSENBERG et DARR (46) préconisent de même 14 jours d'attaque dans la solution bouillante de STRAUSS, H. A. PRAY attaque ses éprouvettes dans la

solution nitrique à 65 % pendant 2 à 5 périodes de 48 heures avec renouvellement de l'acide après chaque période et SPENCER préconise une attaque de 100 à 1000 heures dans la solution Aborn,... etc.

Pour les essais faisant l'objet du présent travail, le réactif utilisé est celui de MONY-PENNY avec durée d'attaque de 72 heures. Pendant toute l'attaque, nous avons maintenu le réactif à l'ébullition en lui conservant une concentration rigoureusement constante.

3,3 — Norme américaine relative aux essais sur joints soudés

Les essais ordinaires de corrosion intergranulaire portent sur de petites éprouvettes parallèlépipèdiques ayant les dimensions en mm : 60 × 10 × 3 par exemple. Les essais sur joints soudés portent sur des éprouvettes de largeur plus grande, 50 mm environ, comportant un cordon de soudure dans le sens de la longueur et un 2e cordon dans le sens transversal, l'exécution de ce dernier ayant pour but de sensibiliser éventuellement le premier par réchauffage du métal adjacent à des températures dangereuses susceptibles de provoquer la « corrosion en lame de canif ».

3,4 — Degrés de corrosion

Entre l'insensibilité complète à la corrosion par suite de l'absence de carbures précipités aux joints des grains et la corrosion fissurante destructrice, il y a place pour des degrés intermédiaires. Ainsi avons-nous uniformisé la représentation du phénomène conformément au tableau IV ci-dessous :

— Tableau IV —

Degrés de corrosion

Son	Pliage		Examen micrographique	Représentation
	à 90 °	à bloc		
métallique	sans observation	s. o.	absence de corrosion	O
métallique ou 1/2 métallique	s. o.	légères gerçures	traces de corrosion	X
semi-métallique	légères gerçures	gerçures atteignant le 1/4 de l'épaisseur	corrosion moyenne	XX
semi-carton	1/3 de l'épaisseur	1/2	forte corrosion	XXX
semi-carton ou carton	1/2	3/4 - gerçures profondes	corrosion très intense	XXXX
carton	3/4	rupture (cassure à grains)	corrosion traversante destructrice	XXXXX

La photographie donnée figure 12, planche 5, représente après pliage à bloc les six échelons du tableau IV depuis l'absence totale de corrosion jusqu'à la fissuration traversante destructrice.

Les photographies données figure 13, planche 5, représentent au grossissement 5 trois des éprouvettes précédentes en section longitudinale après attaque au chlorure ferrique.

3,5 — **Aspects micrographiques de la corrosion**

En plus des photographies précédentes prises à faible grossissement, nous avons effectué un grand nombre d'examens micrographiques sans attaque, après simple polissage mécanique. La figure 14, planche 4, donne deux des micrographies que nous avons prises au grossissement 100. Dans celle de gauche, nous avons mis en évidence la propagation des fissures de corrosion se formant en surface et cheminant en suivant les joints des grains vers l'intérieur du métal. Dans la micrographie de droite, nous avons représenté l'aspect de l'acier soumis à une corrosion intense : les joints deviennent parfaitement visibles même sans attaque et quelques grains ont été arrachés par le polissage.

Chapitre IV

ETUDE DES ACIERS 18-8 ORDINAIRES ET 18-10 A BAS CARBONE

Dans ce chapitre, nous étudierons plus de 350 aciers 18-8 ou 18-10 à teneurs en carbone très variables, la séparation en aciers 18-8 ordinaires et 18-10 extra-doux à bas carbone étant marquée arbitrairement par la valeur 0,03 % de la teneur en carbone. Les aciers 18-8 ordinaires contiennent ainsi de 0,03 à 0,15 % de carbone environ, tandis que les aciers 18-10 à bas carbone ne dépassent pas 0,03 %. Pour conserver à ces derniers une structure entièrement austenitique et éviter ainsi l'apparition de la ferrite delta, l'abaissement de la teneur en carbone qui est un élément gammagène se trouve suppléée par l'élévation de la teneur en nickel, autre élément gammagène, qui passe de 8 à 10 % environ. Tous ces aciers proviennent, soit d'aciéries françaises, soit plus rarement d'aciéries étrangères et répondent aux désignations symboliques normalisées suivantes : Z 10 C N 1808 pour les aciers ordinaires et Z 3 C N 1810 pour les aciers à bas carbone. Toutes ces nuances entièrement austenitiques ne contiennent ni molybdène, ni élément stabilisant.

Après avoir déterminé la composition chimique et effectué des essais divers de corrosion intergranulaire, nous avons vu dans une interprétation immédiate des résultats que le plus simple des critères consistait à ne pas dépasser la teneur de 0,02 % de carbone. Ce critère beaucoup trop sommaire nous a conduit à procéder à une étude statistique complète des résultats.

Le premier paragraphe récapitule les résultats obtenus sur les 364 échantillons examinés, le 2e paragraphe donne une interprétation immédiate des résultats et le 3e paragraphe est consacré à l'étude statistique.

Aussi intéressante et riche d'enseignement soit-elle, la méthode statistique n'explique pas tout. En particulier, elle n'explique pas pourquoi, dans un large domaine, il est impossible de prévoir si certaines nuances seront ou ne seront pas sujettes à la corrosion intergranulaire. Pour lever cette indétermination, nous avons fait intervenir un facteur qui permet de pousser nos investigations plus loin et apporte sans contredit d'importants éclaircissements sur la question. Ce facteur est la grosseur du grain représenté par l'indice AFNOR. Après avoir mesuré la valeur de cet indice sur de nombreux échantillons examinés, nous en avons déduit une formule extrêmement intéressante qui représente le meilleur critère que nous ayons trouvé. L'étude de la grosseur du grain fait l'objet du 4e paragraphe du présent chapitre.

4,1 — Essais réalisés

Le tableau V donne, à titre d'exemple, quelques résultats expérimentaux obtenus sur des aciers choisis parmi les 364 aciers de provenances diverses et de compositions variées que nous avons étudiés dans ce chapitre. Ces aciers à teneurs en carbone très différentes ne contiennent ni molybdène, ni titane, ni niobium, autrement qu'en proportion très faible.

La colonne 1 donne un numéro d'ordre de 1 à 364 figurant sur le tableau complet des aciers essayés et les colonnes 2 à 7 concernent la composition chimique. En particulier, les 6e et 7e

colonnes donnent les valeurs de deux coefficients k et k' définis plus loin et faisant l'objet d'une étude approfondie au cours du présent chapitre.

— Tableau V (Extraits) —

Aciers 18-8 ordinaires et 18-10 à bas carbone

N° d'ordre	Composition chimique						Essai de corrosion	
	C	Cr	Ni	Cr/C	k	k'	Type	Résultats
1	0,015	18,9	10,2	1 260	17,4	17,35	N	O
2	0,015	18,4	10,6	1 226	16,9	16,8	N	O
26	0,021	17,95	10	855	15,85	15,85	N	XX
27	0,021	17,9	10,45	854	15,8	15,7	N	O
62	0,024	17,85	10,05	744	15,45	15,45	N	XXXXX
75	0,024	17,2	9,5	716	14,8	14,9	N	XXXXX
243	0,037	17,4	9,75	471	13,7	13,75	N	XXXXX
244	0,039	18,3	10,45	470	14,4	14,3	N	XXX
245	0,038	17,85	10	470	14,05	14,05	N	O
246	0,040	18,7	10,2	468	14,7	14,65	N	X
347	0,095	18,75	10,45	197	9,25	9,15	R	XXXX
348	0,092	18,0	9,15	196	8,8	8,95	N	XXXX
							R	XX
							R 5	X
							S	XX
349	0,095	18,2	8,75	192	8,7	8,95	N	XXXXX
362	0,115	18,1	10,1	157	6,6	6,6	N	XXXX
363	0,127	17,2	8,8	135	4,5	4,75	N	XXXXX
							R	XXXXX
364	0,183	19,25	8,3	105	0,95	1,3	R	XXXXX
							R 5	XXXXX

La teneur en carbone a été déterminée par la méthode précise de dosage gazométrique (52) ou, plus rarement, par la méthode gravimétrique faisant l'objet du projet de norme AFNOR P. N. A-06-301. Le chrome a été dosé par oxydimétrie (dosage au sulfate ferreux) et le nickel par gravimétrie de la diméthylglyoxime.

La pureté chimique définie par la norme AFNOR A 02-001 et s'exprimant par une lettre minuscule figure sur le tableau complet non reproduit « in extenso » dans le présent travail, ainsi que les teneurs en silicium et en manganèse. Pour obtenir l'indice de pureté chimique, le soufre a été dosé par iodométrie après combustion et le phospore par alcalimétrie. Le silicium et le manganèse ont été dosés par spectrographie ultraviolette.

Nous n'avons pas fait figurer dans le tableau V qui ne reproduit que quelques exemples typiques extraits du tableau complet, l'indice de pureté chimique, le silicium et le manganèse, parce que nous avons constaté que ces éléments n'avaient qu'une influence négligeable sur le phénomène de précipitation des carbures et, partant, sur les essais de corrosion intergranulaire.

Dans ce tableau, nous avons classé les différents échantillons examinés suivant les valeurs décroissantes du rapport Cr/C figurant dans la colonne 5 et intervenant comme critère de sensibilisation à la corrosion intergranulaire.

Enfin, les colonnes 8 et 9 donnent le type d'essai utilisé et les résultats obtenus représentés conformément aux signes conventionnels figurant au tableau IV. Les lettres N, R et S représentent respectivement l'essai normal à 700° pendant 30 mn suivi d'un refroidissement à vitesse contrôlée, l'essai réduit de 30 mn à 650° suivi d'un refroidissement rapide et l'essai après soudure suivant norme américaine. La lettre R suivie d'un nombre 5 ou 10 représente l'essai réduit de 5 ou 10 mn à 650°. Sur le tableau complet, nous avons indiqué, en outre, éventuellement, si les éprouvettes ont été prélevées dans des tôles minces ou dans des barres.

4,2 — Interprétation immédiate des résultats

Quelques auteurs (53) considèrent la teneur de 0,030 % de carbone comme une frontière, les aciers à plus bas carbone étant insensibles et les aciers à teneurs plus élevées accusant au moins des traces de corrosion.

Nos essais prouvent manifestement que cette teneur limite est trop élevée, puisqu'un acier à 0,021 % de carbone (n° 26) provenant, il est vrai, d'une tôle de 0,8 mm, accuse déjà une corrosion marquée et que des aciers à 0,024 % de carbone (n°s 62 et 75) sont sujets à la corrosion fissurante. Les divergences constatées avec les résultats donnés par la littérature s'expliquent facilement par la grande sévérité de l'essai N que nous avons utilisé.

Quoi qu'il en soit, la loi de l'insensibilité des aciers à bas carbone, c'est-à-dire pour être précis, contenant 0,020 % C au plus, se trouve bien confirmée par nos essais.

Depuis plusieurs années déjà, les aciéries ont réussi à fabriquer des aciers à bas carbone qui, bien que non stabilisés, résistent convenablement à la corrosion intergranulaire. Auparavant, il était nécessaire d'ajouter aux aciers inoxydables austenitiques des éléments stabilisants comme le titane ou le niobium pour réduire les effets nocifs du carbone et rendre ainsi ces aciers insensibles à la corrosion fissurante.

La Carnegie-Illinois (54), l'une des premières parmi les aciéries américaines, détermina les moyens pratiques pour fabriquer commercialement des aciers inoxydables au chrome-nickel avec la plus basse teneur possible en carbone. Concurremment avec le développement des techniques de fabrication, un programme étendu d'essais de corrosion fut réalisé dans les laboratoires des aciéries et des principaux utilisateurs. Il fallut une dizaine d'années pour rendre économiques les techniques de fabrication et pour accumuler suffisamment de résultats pour faire accepter sur le marché les aciers inoxydables dits à bas carbone aptes à remplacer dans toutes leurs applications les aciers inoxydables stabilisés au titane ou au niobium. Des essais de soudure ont confirmé ces résultats et prouvé que les aciers 18-8 à bas carbone peuvent avantageusement remplacer les types stabilisés dans les applications qui, comme le soudage, comportent plusieurs périodes de séjour aux températures critiques de sensibilisation.

L'examen du tableau des présents essais permet aussi de constater une très grande dispersion des résultats obtenus, puisque des aciers contenant jusqu'à 0,038 % C (n° 245) sont exempts de toute trace de corrosion intergranulaire.

Cette dispersion s'explique facilement, parce que nous n'avons pas tenu compte de la teneur en chrome qui joue pourtant un rôle prépondérant d'après l'hypothèse de travail que nous avons adoptée sur la déchromisation des joints des grains.

Pour grouper les teneurs en carbone et en chrome dans un facteur unique, nous avons calculé le rapport Cr/C. Normalement, plus ce rapport est élevé et meilleure est la résistance à la corrosion intergranulaire. Les résultats trouvés confirment cette loi. En effet, aucune trace de corrosion n'apparaît pour un rapport Cr/C supérieur à 860 et, par contre, la corrosion très intense devient même traversante après essai N pour un rapport inférieur à 300.

Mais la dispersion reste encore considérable. Pour des rapports Cr/C allant de 500 à 700, tous les cas se rencontrent depuis l'absence totale de corrosion jusqu'à la corrosion destructive.

Aussi, pour analyser plus complètement le problème, nous avons décidé d'en faire une étude statistique (49).

4,3 — **Emploi de la méthode statistique**

Cette méthode consiste à chiffrer par voie statistique dans des intervalles égaux d'une variable k liée à la composition le rapport des nuances bonnes, c'est-à-dire résistant bien à la corrosion intergranulaire et des nuances mauvaises corrodables.

Nous choisirons la variable k de manière à tenir compte des teneurs en chrome et en carbone qui jouent un rôle primordial comme facteurs de sensibilisation. Cette variable pourra, en première approximation, être de la forme $k = Cr - a\,C$, a étant une constante à déterminer. L'opposition des signes est due au fait que les actions des deux éléments Cr et C sont évidemment opposées conformément à l'hypothèse de l'appauvrissement en chrome consécutif à la précipitation des carbures $Cr_{23}C_6$.

Pour mettre en œuvre la méthode statistique et ainsi déterminer la valeur de a, nous avons représenté sur le diagramme de la figure 15, planche 6, le nuage des points figuratifs des nuances faisant l'objet des présents essais. Nous avons pour cette représentation porté en abscisses les teneurs en carbone et en ordonnées les teneurs en chrome. Nous avons, en outre, afin de distinguer immédiatement le degré de corrosion atteint à chaque essai, représenté par un point les échantillons indemnes de toute corrosion et par une croix de taille variable les échantillons ayant accusé de la corrosion intergranulaire suivant un barème reproduit figure 15.

L'examen du nuage des points obtenus nous a permis de partager le plan en trois régions séparées par deux droites sensiblement parallèles de coefficient angulaire égal à 100, compte tenu des échelles. Ces droites séparent la région du domaine mixte des échantillons corrodés et exempts de corrosion des régions des éprouvettes toutes indemnes à gauche et toutes corrodées à droite.

Nous pouvons prendre pour ces deux limites les équations : $Cr - 100\,C = 16$ pour celle bordant la région des éprouvettes toutes exemptes de corrosion et $Cr - 100\,C = 14$ pour celle bordant la région des éprouvettes toutes corrodées.

Les expérimentateurs du Creusot (49) qui avaient utilisé la même méthode avaient aussi trouvé des limites rectilignes parallèles et un coefficient angulaire différent avec une dispersion plus grande des résultats. Il est difficile de comparer leurs valeurs numériques aux nôtres, étant donné que leur essai de corrosion correspond à l'essai Air Ministry analogue à notre essai réduit d'une durée de 30 mn, manifestement beaucoup moins sévère que l'essai normal à 700°.

La variable $k = Cr - 100\,C$ ayant été calculée pour chaque acier essayé se trouve reportée dans la 6e colonne du tableau V. Avant de procéder à l'examen des résultats statistiques obtenus en calculant le pourcentage des nuances bonnes et mauvaises dans des intervalles de k égaux à une demi-unité, nous avons tenu à modifier éventuellement cette valeur de la variable k pour

tenir compte de la teneur en nickel qui agit dans le même sens que le carbone et donc en sens opposé du chrome, cette action restant d'ailleurs très limitée en amplitude.

C'est ainsi que Colombier (1) signale le résultat suivant : « une augmentation de nickel de 9 à 13 % dans un acier austenitique à 18 % de chrome fait baisser de 0,025 à 0,016 % la teneur en carbone compatible avec une immunité complète ».

Ayant nous-même constaté une influence analogue du nickel, nous avons déterminé le coefficient par lequel il fallait multiplier la teneur en nickel pour apporter une correction à la valeur de k. Nous avons trouvé un coefficient égal à 0,2, ce qui nous donne :

$k' = Cr - 100\ C - 0{,}2\ (Ni-10)$.

Le terme constant 2 que nous introduisons a simplement pour but de garder sensiblement la même valeur numérique aux deux variables k et k'. Pour les aciers à bas carbone ayant la teneur normale en nickel de 10 %, on a évidemment :

$k = k'$.

Les valeurs de k' sont reportées dans la 7e colonne du tableau V. Il est facile maintenant de déterminer le nombre de nuances bonnes et mauvaises pour chaque demi-unité de k'. Les résultats correspondants font l'objet du tableau VI.

— Tableau VI —

Etude statistique des aciers 18-10 à bas carbone et 18-8 ordinaires

Valeurs de k'	Nombre de nuances	Nuances bonnes		Nuances mauvaises	
		Nombre	Pourcentage	Nombre	Pourcentage
13,5 — 13,99	19	0	0	19	100
14 — 14,49	54	12	22	42	78
14,5 — 14,99	79	32	40	47	60
15 — 15,49	68	44	65	24	35
15,5 — 15,99	27	22	81	5	19
16 — 16,49	14	14	100	0	0

Pour établir ce tableau, nous avons considéré comme bonnes, non seulement les éprouvettes exemptes de corrosion, mais aussi celles ne présentant que des traces de corrosion après avoir subi l'essai normal.

La figure 16, planche 7, traduit graphiquement les résultats faisant l'objet du tableau VI.

Nous avons pu tracer sur ce graphique la courbe moyenne du pourcentage d'éprouvettes bonnes en fonction des valeurs du coefficient k', ce qui nous permet d'énoncer la conclusion suivante : les aciers dont la composition est telle que l'on ait k' inférieur à 13,5 sont certainement tous sujets à la corrosion intergranulaire, tandis qu'aucun acier ne présente de corrosion, même sous forme de traces, pour k' supérieur à 16,5.

Nous possédons donc maintenant un moyen sûr de connaître le comportement d'un acier dont le coefficient k' est situé en dehors des limites précédentes. Par contre, nous ne pouvons rien affirmer concernant les aciers intermédiaires. Aussi avons-nous cherché un critère plus précis et encore plus serré qui permette de diminuer la fourchette d'incertitude et d'affirmer « a priori » le comportement de l'acier dans la zone douteuse.

Ce critère qui fait intervenir la grosseur du grain fera l'objet du paragraphe suivant.

Les résultats trouvés par application de la méthode statistique peuvent aussi se mettre sous une forme plus simple en indiquant la teneur maxima en carbone au delà de laquelle la certitude d'avoir un acier indemne n'est plus absolue.

Nous avions donné au paragraphe précédent la valeur unique de 0,020%, mais cette teneur ne tient pas compte de la teneur en chrome.

Aussi l'application de l'inégalité :

$Cr - 100\ C > 16$ nous permet-elle maintenant de tenir compte du chrome sans faire intervenir le nickel dont l'influence peut souvent être négligée. Les valeurs-limites calculées de la teneur en carbone sont alors les suivantes :

$C_{max.} = 0{,}020$ pour $Cr = 18$
» $= 0{,}025$ » $Cr = 18{,}5$
» $= 0{,}030$ » $Cr = 19$
» $= 0{,}035$ » $Cr = 19{,}5$.

4,4 — **Influence de la grosseur du grain**

FREEMAN J. PHILLIPS (51) signale qu'un acier entièrement austenitique se révèle sensible à la corrosion fissurante après traitement de sensibilisation de 2 h à 650° suivi d'une attaque de 48 h dans la solution acide bouillante de sulfate cuivrique si sa teneur en carbone est supérieure à :

$$C_m = f(G)\ (Cr - 16{,}75),$$

formule dans laquelle f (G) est une fonction croissante de l'indice ASTM de grosseur du grain.

Nous nous proposons dans ce paragraphe de reprendre complètement cette étude et de déterminer les valeurs numériques des constantes dans la formule donnant C, valeurs qui doivent être différentes de celles données par PHILLIPS, les conditions expérimentales n'étant pas les mêmes.

Il est logique aussi de supposer, ce que ne fait pas l'auteur cité, qu'une partie du carbone, soit C_o, se trouve à l'état dissous dans l'austenite et qu'en conséquence, la formule doit s'écrire :

$$C_m = f(G)\ (Cr - Cr_o) + C_o.$$

Que la résistance à la corrosion intergranulaire soit liée à la grosseur du grain ne doit pas surprendre. En effet, d'après notre hypothèse de travail, les carbures précipités aux joints des grains provoquent la déchromisation de ces joints et corrélativement la sensibilisation du métal.

Plus les grains sont petits, plus la surface de précipitation se trouve étendue et moins il y a de possibilité d'obtenir un film continu de joints déchromisés entraînant la corrosion fissurante. Autrement dit, plus les grains sont petits et mieux l'acier résiste à la corrosion.

Comme l'indice G de grosseur du grain croît avec le nombre de grains par unité de surface d'examen (55), il en résulte que C_m est bien fonction croissante de l'indice G.

La figure 17, planche 7, représente au même grossissement 100 deux micrographies correspondant à des grosseurs de grain d'indices très différents. La micrographie de gauche a été prise sur un acier à gros grain (indice AFNOR : 1) après traitement de sensibilisation. Cet acier 18-8 ayant une teneur de 0,030% de carbone s'est montré sensible à la corrosion intergranulaire sans exagération. L'examen micrographique confirme bien ce résultat : les joints sont très peu nombreux et bien que les carbures soient assez peu abondants étant donnée la teneur en carbone, ils forment dans certains joints un film presque continu, tandis que d'autres joints, notamment les joints de mâcles, n'accusent pas ou très peu de déchromisation.

Par contre, la micrographie de droite prise sur un acier à grain très fin (indice 7) n'accuse aucune trace de déchromisation, étant donnée la densité considérable des joints. Effectivement, cet acier, de même composition que le précédent, s'est révélé indemne de toute corrosion.

Pour déterminer la fonction f (G), remarquons que le carbone combiné $C_m - C_o$ qui correspond à la limite entre les aciers exempts et corrodés forme un film suffisamment continu dans les joints des grains pour commencer à provoquer un début de corrosion.

Il en résulte que nous pouvons écrire que $C_m - C_o$ est proportionnel à la surface totale des grains, c'est-à-dire au périmètre des joints observés sur une surface d'examen de 1 mm².

Pour calculer ce périmètre, nous ferons l'hypothèse simplificatrice suivante : nous supposerons les grains égaux et de forme hexagonale.

Soit a le côté de chaque hexagone. L'aire d'un grain sera donc égale à $1{,}5\ a^2 \sqrt{3}$.

Soit N le nombre de grains par mm². Par définition, l'indice G de grosseur du grain est lié au nombre N par la relation :

$$N = 16 \times 2^{G-1}.$$

D'où, en écrivant que N grains occupent 1 mm² :

$$1{,}5\ a^2 \sqrt{3} \times 16 \times 2^{G-1} = 1$$

et :

$$a = \frac{0{,}155}{\sqrt{2^{G-1}}}$$

Le périmètre P est égal à 3 N a, chaque côté étant commun à 2 grains.

D'où :

$$P = 7{,}44 \sqrt{2^{G-1}}.$$

Nous pouvons finalement écrire :

$$f(G) = K \sqrt{2^{G-1}}.$$

Pour déterminer expérimentalement les valeurs numériques des 3 coefficients K, Cr_o et C_o, nous avons mesuré au cours des essais de corrosion récapitulés dans le présent chapitre, la grosseur AFNOR du grain d'un certain nombre d'éprouvettes.

Le tableau VII résume les résultats obtenus par quelques exemples extraits du tableau complet. Dans la 1re colonne, nous donnons le n° d'ordre des éprouvettes figurant dans la colonne 1 du tableau VI complet ; dans la 2e colonne, la teneur en carbone ; dans la 3e, la teneur en chrome ; dans la 4e la teneur en nickel à titre d'information ; dans la 5e, l'indice G de grosseur du grain que nous avons déterminé par examen microscopique ; dans la 6e, la valeur de C_m ; dans la 7e, la valeur numérique et le signe algébrique de $C_m - C$ et enfin dans la 8e colonne, les résultats de l'essai normal de corrosion intergranulaire.

Nous remarquons sur le tableau que C_m est évidemment supérieur à C quand l'acier résiste à la corrosion et inférieur à C dans le cas contraire et même dans ce dernier cas que la valeur absolue de la différence $C_m - C$ est d'autant plus élevée que l'acier est plus sujet à la corrosion. C'est précisément en cherchant à établir une telle correspondance que nous avons pu déterminer C_m et calculer les valeurs des 3 coefficients K, Cr_o et C_o.

— Tableau VII —

Influence de la grosseur du grain (Extraits)

N°	C	Cr	Ni	G	C_m	$C - C_m$	Corrosion
6	0,016	17,8	9,85	5	0,031	0,015	O
11	0,018	17,6	9,7	6	0,032	0,014	O
29	0,021	17,5	10,15	8	0,043	0,022	O
42	0,022	17,45	10,1	2	0,018	— 0,004	XX
53	0,023	17,5	10,25	3	0,020	— 0,003	X
87	0,026	17,95	9,0	4	0,028	0,002	X
98	0,024	16,8	10,35	6	0,010	— 0,014	XX
134	0,030	18,6	9,85	2	0,026	— 0,004	XXX
136	0,029	17,95	10,7	3	0,025	— 0,004	XXXX
162	0,029	17,2	9,7	6	0,021	— 0,008	XXX
200	0,032	17,3	9,8	6	0,023	— 0,009	XXX
218	0,034	17,55	10,1	5	0,026	— 0,008	XXXX
222	0,035	17,8	10,15	1	0,019	— 0,016	XXX
257	0,040	17,75	9,05	4	0,025	— 0,015	XXXXX
304	0,056	17,2	10,1	1	0,016	— 0,040	XXX (R 10)
349	0,095	18,2	8,75	3	0,027	— 0,068	XXXXX

Nous avons ainsi trouvé :

$K = 0{,}005$

$Cr_o = 17$

$C_o = 0{,}015$

$$C_m = 0{,}005 \sqrt{2^{G-1}} (Cr - 17) + 0{,}015.$$

La discussion de cette formule n'est pas inutile, car elle nous conduit aux résultats suivants :

— La teneur en carbone C_o, neutralisée par mise en solution dans l'austenite, est égale à 0,015 %. Rappelons que F. J. PHILLIPS n'a pas tenu compte de cette valeur, pourtant loin d'être négligeable, dans son étude. Toutefois, un interpellateur avait, au cours de sa conférence, émis l'opinion qu'il serait souhaitable d'ajouter la teneur constante 0,020 à la formule préconisée.

— La teneur en chrome Cr_o est égale à 17, valeur très voisine de celle proposée par PHILLIPS, soit 16,75. Nous appellerons cette valeur teneur indifférente, car C_m reste, pour Cr = 17, invariablement fixée à C_o, quelle que soit la grosseur du grain.

Nous pouvons présenter cette formule sous une forme plus vulgarisée comme un critère permettant de connaître la teneur en carbone minima de sécurité fonction des 2 variables : teneur en chrome et grosseur du grain austenitique.

C'est ainsi que pour 18 % de chrome, un acier est insensible, s'il contient au plus 0,020 % C pour un indice de grosseur du grain égal à 1 ; 0,025 % pour l'indice 3 ; 0,035 % pour l'indice 5 ; etc...

Ce critère, plus difficile à mettre en œuvre techniquement, car il suppose une détermination micrographique, est de loin le meilleur et le plus efficace. Il est aussi le plus économique, puisqu'il permet de conserver des aciers à teneur moyenne en carbone et à grain très fin qui auraient été écartés par l'application des critères signalés précédemment.

Chapitre V

ETUDE DES ACIERS 18-12 AU MOLYBDENE (1)

Dans ce chapitre, nous avons étudié un certain nombre d'aciers de type 18-12 Mo à teneurs en carbone variées contenant de 2 à 3 % de molybdène, en vue de déterminer, en ce qui concerne la formation des carbures et la précipitation de ceux-ci aux joints des grains, le coefficient d'équivalence du molybdène par rapport au chrome.

On peut, en effet, ramener l'étude des aciers au molybdène à celle des aciers ordinaires à condition de supposer une teneur fictive en chrome égale à Cr + c Mo, c étant un coefficient numérique d'équivalence.

Bien entendu, cette manière de faire n'a d'intérêt que si on retrouve pour c une valeur constante. Pour le vérifier, nous avons été conduit à étudier un grand nombre d'échantillons afin d'avoir recours à une étude statistique.

Tous ces aciers qui proviennent de diverses aciéries françaises et étrangères répondent à la désignation symbolique normalisée approximative : Z 5 CND 18 12.

5,1 — Essais réalisés

Le tableau VIII donne, à titre d'exemple, quelques résultats expérimentaux obtenus sur des aciers parmi les 70 aciers 18-12 au molybdène que nous avons étudiés et dont les teneurs en C varient de 0,015 à 0,082.

La colonne 1 donne un n° d'ordre de 365 à 434 figurant sur le tableau complet des aciers essayés, les colonnes 2 à 7 concernent la composition chimique, à savoir : la 2e colonne, la teneur en carbone ; la 3e, le chrome ; la 4e, le molybdène ; la 5e, le nickel ; la 6e, le rapport de la somme Cr + Mo au carbone ; les 7e et 8e, les valeurs des coefficients k et k' analogues aux mêmes coefficients définis dans l'étude des aciers ordinaires.

L'analyse chimique a été effectuée comme précédemment, le molybdène en particulier, ayant été dosé par gravimétrie de $Mo\,O_3$.

Nous n'avons pas non plus fait figurer dans le tableau VIII qui ne donne que quelques extraits, l'indice de pureté chimique, le silicium et le manganèse pour les raisons déjà indiquées.

Dans ce tableau, nous avons classé les différents échantillons suivant les valeurs décroissantes du rapport (Cr + Mo) / C figurant dans la colonne 6 et intervenant comme critère de sensibilisation.

Enfin, les colonnes 9 et 10 donnent les résultats des essais de corrosion effectués.

5,2 — Interprétation des résultats

L'examen du tableau VIII montre immédiatement que la limite de la teneur en carbone au-dessous de laquelle il n'y a plus de corrosion intergranulaire est beaucoup plus élevée que dans le cas des aciers ordinaires, soit au moins 0,035 % au lieu de 0,020 %. Cet accroissement de la

(1) L'élévation de la teneur en nickel a pour but de maintenir la structure entièrement austenitique par neutralisation de l'influence alphagène du molybdène.

résistance à la corrosion intergranulaire est manifestement due à la présence du molybdène et tout se passe comme s'il y avait bien augmentation de la teneur en chrome.

— Tableau VIII (Extraits) —

Aciers 18-12 au molybdène

N° d'ordre	Composition chimique							Essai de corrosion	
	C	Cr	Mo	Ni	$\frac{Cr + Mo}{C}$	k	k'	Type	Résultats
365	0,015	17,25	2,35	13,25	1307	18,1	17,45	R 5	O
366	0,015	17,0	2,45	15,05	1206	17,95	16,94	N	O
367	0,020	17,5	2,4	13,6	995	17,9	17,18	N	O
413	0,038	17,95	2,1	13,35	528	16,25	15,58	N	O
414	0,038	17,4	2,35	13,95	520	15,95	15,16	N	XXX
422	0,056	18,85	2,75	15,45	386	16,0	14,91	N	XXX
425	0,050	16,7	2,45	9,25	383	14,15	14,30	N	O
433	0,080	19,3	2,9	10,5	278	14,2	14,1	N	XXXXX
								R	O
434	0,082	16,6	2,4	12,8	232	10,8	10,24	R	XXXX

5,3 — **Détermination du coefficient d'équivalence par l'étude statistique**

Pour déterminer le coefficient d'équivalence c, nous avons fait la même étude statistique qu'au chapitre précédent en portant en ordonnées la somme Cr + Mo et en abscisses les teneurs en carbone. Nous avons obtenu ainsi le nuage de points figuratifs représenté figure 18, planche 8, dont l'examen nous a conduit à partager encore le plan en 3 régions séparées par 2 droites. Le fait que ces 2 droites ont exactement les mêmes équations que les droites tracées dans l'étude des aciers ordinaires prouve évidemment que le coefficient c est égal à l'unité, autrement dit que le molybdène possède au point de vue corrosion intergranulaire et donc précipitation des carbures exactement le même effet que le chrome.

En particulier, le carbure de chrome $Cr_{23} C_6$ doit correspondre dans les aciers au molybdène à un carbure double de molybdène et de chrome de la forme $(Cr, Mo)_{23} C_6$.

Parmi les aciers essayés, nous n'avons trouvé qu'une seule exception hors des limites : l'échantillon n° 422 qui, d'après sa composition donnée tableau VIII, devrait être totalement exempt de corrosion, présente, au contraire, une forte corrosion. Pour tenter d'expliquer cette anomalie, nous avons mesuré la grosseur du grain par observation microscopique. Le fait que nous ayons trouvé l'indice exceptionnel — 3 correspondant à un grain énorme ayant des dimensions de plusieurs millimètres constitue une explication suffisante. En effet, la longueur des joints est si faible comparativement à celle des aciers habituels que les carbures précipités après sensibilisation forment un film continu rendant l'acier fortement corrodable.

Le coefficient d'équivalence c étant égal à 1, le rapport Cr/C devra être normalement remplacé par le rapport (Cr + Mo) / C.

Nous constatons qu'aucune trace de corrosion n'apparaît pour les valeurs de ce nouveau rapport supérieures à 520 et, par contre, que toutes les éprouvettes sont corrodées pour les valeurs inférieures à 380.

Le rapport (Cr + Mo) / C ne représentant pas un critère d'une grande précision, nous introduisons, comme dans l'étude des aciers ordinaires, la variable :

$k = Cr + Mo - 100\ C$

toujours égale à 16 pour la limite inférieure et à 14 pour la limite supérieure, limites entre lesquelles se trouvent les points figuratifs des éprouvettes corrodées et non corrodées, exception faite de l'échantillon n° 422.

Pour faire intervenir encore la teneur en nickel, nous avons tenu compte aussi de la variable modifiée :

$k' = Cr + Mo - 100\ C - 0{,}2\ (Ni - 10)$.

Ces deux variables ont été reportées dans le tableau VIII, colonnes 7 et 8.

Les valeurs de k' vont nous permettre maintenant de déterminer le nombre de nuances bonnes et mauvaises pour chaque demi-unité de k'. Les résultats trouvés sont identiques à ceux relatifs aux aciers ordinaires reportés dans le tableau VI et représentés figure 16, planche 7.

En effet, nous n'avons trouvé aucune nuance bonne pour k' inférieur à 14, une nuance bonne sur 4 au total pour k' compris entre 14 et 14,5 ; 3 nuances bonnes sur 6 au total pour k' compris entre 15 et 15,5 ; 75 % de nuances bonnes de 15,5 à 16 et aucune nuance mauvaise au-dessus de 16.

De tels résultats viennent encore confirmer le choix du coefficient 1 attribué au molybdène.

Les valeurs limites des teneurs en carbone que nous avons données au chapitre précédent restent donc valables à condition de remplacer Cr par la somme Cr + Mo.

5,4 — **Influence de la grosseur du grain**

Pour déterminer l'influence de la grosseur du grain qui n'est pas négligeable, comme le prouve l'exception du n° 422, nous avons appliqué la formule donnant la valeur de C_m déterminée au chapitre 4 après avoir évidemment remplacé Cr par Cr + Mo, soit :

$$C_m = 0{,}005 \sqrt{2^{G-1}}\ (Cr + Mo - 17) + 0{,}015.$$

Nous avons trouvé, comme dans l'étude des aciers ordinaires, que le signe de la différence $C_m - C$ indique s'il y a corrosion ou non.

Nous ne donnerons que l'exemple du n° 422 qui est particulièrement typique. Pour cet acier dont le point représentatif se trouve dans le domaine des aciers exempts de corrosion, nous trouvons :

$C_m = 0{,}021$ pour $G = -3$

et : $C_m - C = -0{,}035$.

Cette valeur de la différence fortement négative correspond bien à la corrosion intense dont cet acier fut l'objet.

En résumé, les 70 nuances d'aciers 18—8 Mo que nous avons étudiées dans ce chapitre nous ont conduit à considérer le molybdène comme équivalent au chrome en ce qui concerne la formation et la précipitation des carbures susceptibles de provoquer la corrosion intergranulaire.

Rappelons à ce sujet que l'addition de molybdène n'a pas seulement pour but le remplacement du chrome, mais aussi l'augmentation de la résistance à la corrosion générale et surtout l'accroissement des caractéristiques mécaniques.

Chapitre VI

DE LA STABILISATION DES ACIERS INOXYDABLES

Dans ce chapitre, nous avons procédé à l'étude de plus de 200 aciers inoxydables de type 18—8 sans molybdène ou 18—12 Mo à teneurs en carbone très variables et contenant tous une proportion plus ou moins importante d'éléments stabilisants, soit niobium, soit surtout titane, soit même plus rarement les 2 éléments à la fois.

Parmi ces aciers, certains contiennent une teneur suffisante en élément stabilisant pour être théoriquement immunisés contre la corrosion intergranulaire, tandis que les autres sont seulement en voie de stabilisation.

Les échantillons d'aciers étudiés proviennent de diverses aciéries françaises et étrangères et répondent aux désignations symboliques normalisées. C'est ainsi que les aciers au molybdène stabilisés au titane pourront être désignés par le symbole Z 10 C N D T 18 12. Tous ces aciers sont aussi entièrement austenitiques à cause de leur teneur élevée en nickel.

Après un bref résumé des connaissances acquises sur la stabilisation, nous décrivons le mode opératoire du traitement dit d'immunisation qui permet d'élever le rendement d'efficacité de l'élément stabilisant à une valeur voisine de l'unité.

Comme dans les chapitres précédents, une étude statistique par représentation graphique du nuage des points représentatifs des aciers en voie de stabilisation nous a permis de montrer le rôle de l'élément stabilisant.

Enfin, nous avons déterminé, en faisant intervenir la grosseur du grain, une formule générale donnant la limite du carbone au-dessus de laquelle l'acier se trouve sensibilisé à la corrosion intergranulaire.

6,1 — Influence de l'élément stabilisant

De nombreux auteurs et notamment CIHAL et POSPISIL (56) ont étudié la stabilisation de l'acier 18—8 par le titane ou le niobium. Tous sont arrivés à la conclusion suivante expliquant cette stabilisation : le titane ou le niobium présentent pour le carbone une affinité plus grande que le chrome et le molybdène aux températures élevées.

Il en résulte que le carbone se fixe normalement à l'élément stabilisant pour donner un carbure thermochimiquement stable et le danger de formation des carbures nocifs de chrome et de molybdène cesse. L'acier se trouve alors immunisé à la corrosion intergranulaire même après avoir subi le traitement N de sensibilisation.

Pour que l'immunisation soit théoriquement réalisée, il faut que la teneur en titane soit au moins égale à 4 fois la teneur en carbone, car Ti = 48, et la teneur en niobium à 7,75 fois celle du carbone, car Nb = 93. En effet, les carbures de titane et de niobium répondent respectivement aux formules Ti C et Nb C. Si les teneurs qui viennent d'être définies ne sont pas atteintes, nous appelerons carbone résiduel la teneur

$$C' = C - \frac{Ti}{4} - \frac{Nb}{7,75}$$

qui représente le carbone susceptible de provoquer la formation de carbures de chrome et de molybdène $(Cr, Mo)_{23} C_6$ et éventuellement, le danger de corrosion intergranulaire si les carbures formés précipitent aux joints des grains, toujours d'après l'hypothèse de la déchromisation que nous avons adoptée comme hypothèse de travail.

Pourtant, si théoriquement les teneurs en titane et en niobium égales respectivement à 4 et à 7,75 C suffisent, pratiquement des teneurs beaucoup plus élevées en élément stabilisant sont souvent nécessaires. C'est ainsi que les auteurs de l'article : « Aciers inoxydables pour ailettages de turbines » paru dans Engineering (57) préconisent un minimum de 5 C pour Ti et 10 C pour Nb et que les auteurs de l'article paru dans l'E S A B Revue (58) donnent de même respectivement 6 C et 12 C. Les auteurs déjà cités (56) considèrent même 10 C pour le titane comme un minimum de sécurité en l'absence d'un traitement spécial de stabilisation.

Enfin, FREEMAN J. PHILLIPS (51) dans son article intitulé « Evaluation quantitative de la corrosion intergranulaire des aciers inoxydables 18—8 au titane » signale que les pourcentages d'acier présentant de la corrosion intergranulaire sont les suivants :

30 % pour Ti compris entre 4 et 5 C, 10 % entre 5 et 6 C, 7 % entre 6 et 7 C, 4 % entre 7 et 8 C, 2 % entre 8 et 9 C et 0 % entre 9 et 10 C.

En particulier, il est fréquent de rencontrer des moulages (59) ou des soudures (60) théoriquement stabilisés qui présentent une forte corrosion intergranulaire après refroidissement, et notamment pour les soudures, une attaque en lame de canif.

Ces anomalies s'expliquent ainsi : le carbure de titane encore stable à 1250° subit une forte décomposition vers 1350° et au-dessus. Si le refroidissement est assez rapide à très haute température, le carbone reste dissous sans reformer de carbure de titane. Un refroidissement lent aux températures moyennes de 550° à 850°, par exemple, provoque la précipitation, non du carbure de titane ou de niobium, mais de carbures de chrome et de molybdène, rendant ainsi l'acier susceptible de corrosion, surtout s'il est soumis ultérieurement à un traitement de sensibilisation.

Ainsi la présence d'un élément stabilisant ne constitue pas un remède infaillible si de mauvais traitements accompagnent l'addition. Dans la pratique, même dans les conditions les plus défavorables, une fraction de l'élément stabilisant agit pour fixer une partie du carbone. Nous introduirons ainsi la notion de rendement d'efficacité de l'élément stabilisant, ce rendement représentant précisément la fraction fixant effectivement du carbone sous forme de carbure stable.

Nous verrons au cours de la présente étude que nous avons trouvé des aciers aux teneurs en titane ou en niobium bien supérieures aux teneurs-limites théoriques qui présentent une corrosion intergranulaire intense, attestant ainsi l'existence d'un rendement bien inférieur à 1.

6,2 — Traitement d'immunisation

Le traitement d'immunisation ou de stabilisation permet de remonter le rendement d'efficacité de l'élément stabilisant à une valeur voisine de l'unité.

Ce traitement qui, bien entendu, n'est pas toujours réalisable en pratique, consiste à maintenir l'acier pendant une durée suffisante dans la zone des températures correspondant à la formation des carbures stables de titane ou de niobium. Pour que ce traitement soit véritablement efficace, nous avons pu constater qu'il devait être précédé d'une hypertrempe à 1125° ayant permis au préalable d'éliminer tous les carbures nocifs de chrome et de molybdène susceptibles de provoquer le danger de corrosion intergranulaire. En effet, dans le cas contraire, le traitement de stabilisation laisserait en grande partie intacts ces carbures et seul le carbone resté en solution pourrait être fixé par le titane ou par le niobium.

Il faut donc ainsi que l'acier austenitique soit entièrement monophasé sans carbures, ce qui se trouve réalisé après homogénéisation par hypertrempe, pour être dans les meilleures conditions pour recevoir utilement le traitement d'immunisation.

Au sujet de la température optima de stabilisation, les expérimentateurs s'accordent pour la zone 855-885° (61) avec maximum de formation et de précipitation des carbures stables vers 870° (51).

Ces températures se trouvant nettement situées au-dessus de la zone de sensibilisation qui correspond à la précipitation des carbures de chrome et de molybdène, le traitement de stabilisation ne présente donc aucun danger de reprécipitation des carbures nocifs après hypertrempe.

Naturellement, la durée du maintien en température doit être suffisante pour provoquer la fixation complète de tout le carbone susceptible de s'unir à l'élément stabilisant présent dans l'acier.

En effet, la vitesse de diffusion du titane est nettement plus faible que celle du chrome et celle du niobium est encore beaucoup plus faible. D'où la nécessité d'un temps suffisant pour permettre la diffusion complète de l'élément stabilisant dans le métal.

FREEMAN J. PHILLIPS (51) préconise ainsi un traitement de 2 h à 870° et l'article cité (61) considère une durée de 30 mn comme un minimum.

Les avantages d'un tel traitement sont évidents. ROSENBERG et DARR (46) indiquent que les aciers ayant un rapport Ti/C de 5 à 8 ou Nb/C de 10 à 12 présentent une immunité complète après traitement, tandis qu'il faut atteindre les limites supérieures de ces gammes, 8 pour Ti et 12 pour Nb, pour que le traitement d'immunisation devienne inutile.

Au cours de la présente étude, nous avons effectué un traitement d'immunisation de 2 h à 870° sur tous les échantillons théoriquement stabilisés qui s'étaient révélés sensibles à la corrosion intergranulaire et nous avons ainsi pu constater la disparition de toute trace de corrosion intergranulaire parce que nous avions eu soin au préalable d'effectuer un traitement d'hypertrempe à 1 125°.

6,3 — **Essais réalisés**

Afin de vérifier toutes les considérations formulées par les auteurs précédemment cités, nous avons effectué un certain nombre d'essais portant sur 214 échantillons d'aciers inoxydables théoriquement stabilisés ou en voie de stabilisation. Parmi ces 214 échantillons, 31 ne contiennent pas de molybdène.

Le tableau IX donne, à titre d'exemple, quelques extraits du tableau complet de nos essais.

Dans la première colonne, nous avons porté le numéro d'ordre de 435 à 648 figurant sur le tableau complet. Les colonnes 2 à 12 concernent la composition chimique, à savoir la deuxième colonne, la teneur en carbone qui s'étend sur la gamme très étendue de 0,012 % à 0,124 % ; la troisième colonne, la teneur en chrome comprise entre 16 et 19 % ; la quatrième colonne, la teneur en molybdène égale, soit à zéro ou à une valeur voisine de zéro, soit à la teneur habituelle des aciers au molybdène comprise entre 2 et 3 % ; la cinquième colonne, la teneur en nickel allant de 9 à 14 % suivant les nuances ; la sixième colonne, la teneur en titane ; la septième, la teneur en niobium ; la huitième, le rapport de la somme Cr + Mo au carbone et la neuvième, le rapport du titane ou du niobium ou de la somme Ti + Nb au carbone. Quant à la dixième colonne, elle donne la teneur en carbone résiduel précédemment définie. Pour les aciers théoriquement stabilisés, la valeur de C' est évidemment nulle. Enfin, les onzième et douzième colonnes donnent les valeurs des coefficients k et k' analogues aux coefficients définis dans l'étude

— Tableau IX —

ETUDE DES ACIERS COMPLETEMENT IMMUNISES ET EN VOIE DE STABILISATION

N° d'ordre	Composition chimique											Essais de corrosion	
	C	Cr	Mo	Ni	Ti	Nb	$\frac{Cr+Mo}{C}$	$\frac{Ti+Nb}{C}$	C'	k	k'	Type	Résultats
435	0,012	17,9	2,0	14,85		0,033	1 660	2,75	0,008	19,1	18,15	N	O
436	0,014	17,0	2,6	14,25		0,030	1 400	2,15	0,010	18,6	17,75	N	O
455	0,026	17,5	2,15	11,7	0,14		755	5,4	0	19,65	19,3	N	O
456	0,027	17,7	2,5	13,15	0,02		748	0,75	0,022	17,5	16,85	N	O
459	0,024	17,65	0	12,5		0,42	735	17,5	0	17,65	17,15	N	O
460	0,025	17,7	0	10,65	0,04		708	1,6	0,015	16,2	16,05	N	O
476	0,032	16,9	2,15	13,9	0,04		595	1,25	0,022	16,85	16.05	N	XX
481	0,034	16,65	2,3	13,9	0,04		558	1,2	0,024	16,55	15,75	N	XX
510	0,047	17,15	2,25	11,65	0,36		413	7,65	0	19,4	19,05	N	X
511	0,048	17,3	2,45	11,9	0,18		412	3,75	0,003	19,45	19,05	N	XX
562	0,073	17,9	2,15	12,0	0,22		275	3	0,018	18,25	17,85	N	XXXXX
609	0,092	17,4	2,4	11,05	0,72		215	7,8	0	19,8	19,6	N	O
610	0,081	17,35	0	10,55	0,65		214	8	0	17,35	17,25	N	O
611	0,088	18,75	0	13,55		0,88	213	10	0	18,75	18,05	N	XXXX
625	0,088	17,85	0	9,45	0,60		202	6,8	0	17,85	17,95	N	* XXX
626	0,092	16,55	2,0	12,0	0,53		201	5,75	0	18,55	18,15	S	m. b. O z. t. XXX
639	0,100	18,4	0	10,0	0,14		184	1,4	0,065	11,9	11,9	N	XXXXX
641	0,105	16,85	2,25	11,25	0,40		182	3,8	0,005	18,6	18,35	N	O
646	0,100	17,6	0	10,35	0,74		176	7,4	0	17,6	17,55	N	O
647	0,116	16,7	2,25	12,15	0,50		163	4,3	0	18,95	18,5	N	O
648	0,124	17,45	2,1	11,2	0,58		158	4,7	0	19,55	19,3	N	O

* m. b. métal de base
z. t. zone de transition.

des aciers 18-8 ordinaires et des aciers au molybdène avec, toutefois, remplacement du carbone total C par le carbone résiduel C'.

Les éléments C, Cr, Mo, Ni, S et P ont été dosés par les méthodes déjà signalées dans les chapitres précédents, le titane a été dosé par colorimétrie de l'acide pertitanique et le niobium par gravimétrie de l'oxyde Nb_2O_5.

Nous n'avons pas fait figurer dans le tableau IX qui ne donne que quelques extraits, l'indice de pureté chimique, le silicium et le manganèse pour les raisons indiquées au chapitre 4. Les différents échantillons examinés sont classés suivant les valeurs décroissantes du rapport
(Cr + Mo) / C qui figurent dans la huitième colonne.

Enfin, les treizième et quatorzième colonnes donnent les résultats des essais de corrosion effectués.

6,4 — **Etude des aciers théoriquement immunisés**

Pour ces aciers, le rapport Ti/C est au moins égal à 4 ou le rapport Nb/C à 7,75 et il n'y a pas, théoriquement, de carbone résiduel. Sur l'ensemble des 214 échantillons examinés, 146 nuances dont 18 sans molybdène remplissent les conditions de la stabilité théorique.

Presque tous ces échantillons, même ceux à teneur élevée en carbone dépassant parfois la valeur de 0,10 %, ont parfaitement résisté à l'essai normal N de sensibilisation et n'ont présenté après pliage à bloc aucune trace de fissuration même superficielle. Ces résultats mettent donc en évidence l'efficacité de l'élément stabilisant qui fixe le carbone à l'état de carbures stables inoffensifs.

Pourtant, parmi ces échantillons, un certain nombre, soit 22, ont présenté de la corrosion : 11 échantillons seulement des traces, 6 échantillons une corrosion moyenne et 2 échantillons sans molybdène, l'un au titane, l'autre au niobium, repérés 611 et 625 une corrosion très intense. Trois soudures (essai S) dont le n° 626 ont présenté dans la zone de transition une importante corrosion en lame de canif. Ces essais qui correspondent à un faible rendement de l'élément stabilisant, représentent, si nous exceptons les éprouvettes n'ayant accusé que des traces de corrosion, environ 7 % du total. Ce chiffre est très faible, surtout si nous remarquons qu'aucune éprouvette n'a subi de traitement d'immunisation avant sensibilisation et essai de corrosion fissurante.

L'essai n° 611 correspond à la corrosion la plus intense que nous ayons obtenue sur des aciers stabilisés, malgré une teneur en niobium dix fois plus élevée que la teneur en carbone.

Comme nous l'avons signalé, nous avons procédé ultérieurement à une hypertrempe à 1125° suivie d'un traitement d'immunisation à 870° pendant 2 h, ce qui nous a permis de vérifier l'efficacité d'un tel traitement, toute trace de corrosion ayant effectivement disparu, sauf dans l'éprouvette portant le n° 611. Après avoir recherché la cause de cette anomalie exceptionnelle, nous avons trouvé que l'acier en question possédait un grain énorme (indice AFNOR égal à — 2). Il convient de remarquer qu'il est pratiquement impossible d'obtenir un rendement unité, même après le traitement prolongé d'immunisation dans un acier dont le grain énorme freine la diffusion du niobium et s'oppose ainsi à l'immunisation complète par suite de la ségrégation mineure de l'élément stabilisant et du carbone.

On a ainsi l'explication de la corrosion observée.

6,5 — **Etude des aciers partiellement stabilisés**

Sur les 214 échantillons essayés, 68 dont 13 sans molybdène ne contiennent pas les teneurs nécessaires en élément stabilisant pour obtenir avec certitude la possibilité d'immunisation complète.

Dans ce cas, le carbone résiduel n'est pas nul ; aussi avons-nous calculé pour ces aciers les coefficients :

$$k = Cr + Mo - 100\ C'$$

et : $$k' = Cr + Mo - 100\ C' - 0{,}2\ (Ni - 10).$$

Afin de vérifier la validité des coefficients ainsi définis, nous avons représenté figure 19, planche 9, le nuage des points figuratifs des 68 nuances faisant l'objet de l'étude. Nous avons porté en ordonnées la somme Cr + Mo et en abscisses la teneur C' en carbone résiduel.

Presque toutes les nuances se placent dans la zone des éprouvettes exemptes de corrosion et sont effectivement indemnes. Quelques-unes, toutefois, font exception. Ainsi, le n° 511 reporté sur le graphique et sur le tableau IX présente une corrosion moyenne et se trouve dans la zone des éprouvettes indemnes. Si nous supposons, comme c'est logique, un rendement d'efficacité du

titane très inférieur à 1, étant donné qu'aucun traitement d'immunisation n'est encore intervenu, le point figuratif vient se placer dans la zone des éprouvettes mixtes corrodées et non corrodées, comme l'indique la flèche tracée sur le graphique de la figure 19. Le cas de l'éprouvette n° 562 qui a subi une corrosion fissurante destructrice est encore plus typique, puisque le point figuratif peut être déplacé suivant la valeur du rendement jusque dans la zone des éprouvettes toutes corrodées. Il en est de même à un degré moindre des éprouvettes n^{os} 476, 550 et 568 reportées sur le graphique.

Le cas de la nuance n° 481 figurant sur le tableau et sur le graphique pourrait s'expliquer même en supposant un rendement égal à 1. En effet, pour cette nuance, si la valeur de k est bien supérieure à 16, la valeur corrigée k' qui tient compte du nickel est inférieure à 16 et il devient normal que l'acier correspondant ait été le siège d'une certaine corrosion.

Afin de compléter notre étude par une vérification expérimentale, nous avons fait subir aux éprouvettes suspectes le traitement d'immunisation après hypertrempe et nous avons effectivement constaté la disparition des anomalies signalées.

En résumé, nous pouvons maintenant, en l'absence de faits contradictoires, conclure à la validité de la formule que nous proposons comme critère :

$$k' = Cr + Mo - 100\ (C - \frac{Ti}{4} - \frac{Nb}{7,75}) - 0,2\ (Ni - 10).$$

Si k' est supérieur à 16, aucun danger de corrosion n'est à redouter à condition toutefois que l'acier ait subi éventuellement un traitement d'immunisation correct. Si k' est inférieur à 14, il y a toujours corrosion plus ou moins forte et si k' est compris entre ces deux valeurs, il est impossible de prévoir « a priori » le comportement de l'acier.

Remarquons toutefois que ce critère reste insuffisant si l'acier présente un grain anormalement gros.

6,6 — **Critère de la grosseur du grain**

L'influence de la grosseur du grain est loin d'être négligeable comme nous avons pu le constater dans les chapitres précédents et comme nous le montre l'exception du n° 611.

Nous supposons encore que la formule donnant la limite précédemment définie que nous désignerons dans ce chapitre par la lettre C'_m est encore valable et que l'acier sera sensible à la corrosion intergranulaire si la différence $C'_m - C'$ est négative, C' étant le carbone résiduel.

La limite entre les deux états corrodé et non corrodé correspondra donc à :

$$C'_m - C' = O$$

ou :

$$f\ (G)\ (Cr + Mo - Cr_o) + C_o - (C - \frac{Ti}{4} - \frac{Nb}{7,75}) = O\ .$$

Pour des raisons de commodité, nous définirons comme suit la limite C_m de la teneur maxima :

$$C_m = f\ (G)\ (Cr + Mo - Cr_o) + \frac{Ti}{4} + \frac{Nb}{7,75} + C_o$$

et la limite entre les deux états correspondra à l'équation :

$$C_m - C = O\ .$$

Afin de vérifier si les coefficients $Cr_o = 17$ et $C_o = 0{,}015$ sont toujours valables et si la fonction f (G) est identique à la valeur précédemment trouvée, soit :

$$f(G) = 0{,}005 \sqrt{2^{G-1}},$$

nous avons mesuré un certain nombre de grosseurs de grain des éprouvettes essayées.

Le tableau X fournit quelques extraits des résultats obtenus.

— Tableau X —

INFLUENCE DE LA GROSSEUR DU GRAIN

N° d'ordre	C	Cr	Mo	Ni	Ti (Nb)	G	C_m	$C_m - C$	Essai de corrosion	
473	0,029	17,6	0	12,8	(0,46)	4	0,082	0,053	N	O
552	0,056	17,7	0	12,9	0,03	3	0,030	— 0,026	N	XX
568	0,079	17,95	2,8	12,7	0,12	6	0,100	0,021	N	XXXXX
573	0,068	17,2	0	10,0	0,74	8	0,211	0,143	N	O
610	0,081	17,35	0	10,55	0,65	6	0,187	0,106	N	O
611	0,088	18,75	0	13,55	(0,88)	— 2	0,130	0,045	N	XXXX
622	0,093	16,5	2,45	11,5	0,60	5	0,204	0,110	N	O
626	0,092	16,55	2,0	12,0	0,53	6	0,190	0,098	S	m. b. O z. t. XXX
638	0,092	17,1	0	9,75	0,12	5	0,047	— 0,045	R10	XXXX
646	0,100	17,6	0	10,35	0,74	3	0,206	0,106	N	O

Nous donnons dans la 1re colonne le numéro d'ordre ; dans la 2e, la teneur en carbone C : dans la 3e, la teneur en chrome ; dans la 4e, la teneur en molybdène ; dans la 5e, le nickel ; dans la 6e, la teneur en élément stabilisant, titane ou niobium ; dans la 7e, l'indice G de grosseur du grain déterminé par examen micrographique ; dans la 8e, la valeur de la limite C_m et dans la 9e, la valeur numérique et le signe de la différence $C_m - C$. Enfin, dans la 10e colonne, le tableau donne les résultats de l'essai de corrosion intergranulaire.

L'examen de ce tableau conduit aux remarques suivantes :

le n° 568 possède une différence $C_m - C$ légèrement positive et pourtant les essais de corrosion donnent une éprouvette frappée de corrosion destructive. Si nous supposons pour le titane une inefficacité presque totale, C_m n'est plus égal qu'à 0,070 et la différence devient négative conformément aux résultats des essais de corrosion. Le n° 611, quoique fortement chargé en titane, présente aussi une différence positive alors que l'éprouvette accusa une corrosion très intense. Nous avons déjà vu que cette anomalie provenait de deux causes, d'abord un grain énorme de l'échantillon qui donne facilement une précipitation dangereuse dans les joints des grains beaucoup trop rares, ensuite un mauvais rendement du niobium qui diffuse mal dans une structure aux grains énormes. Enfin, le n° 626, normal dans le métal de base, subit dans la zone de transition une forte corrosion en lame de canif parce que le réchauffage provoqué par la soudure a détruit les carbures de titane qui n'ont donc pu jouer ensuite leur rôle fixateur du carbone.

Aucun fait n'étant venu mettre en défaut la validité des coefficients numériques déterminés dans l'étude des aciers 18-8 ordinaires, nous adopterons en conséquence la formule :

$$C_m = 0{,}005 \sqrt{2^{G-1}} \, (Cr + Mo - 17) + \frac{Ti}{4} + \frac{Nb}{7{,}75} + 0{,}015$$

qui pourra servir de critère pour déterminer à l'avance si un acier contenant un élément stabilisant est réellement immunisé ou non contre la corrosion intergranulaire. Il va de soi, bien entendu, que nous supposons un rendement d'efficacité de l'élément stabilisant voisin de l'unité, ce qui suppose un traitement d'immunisation correct.

6,7 — Détection des carbures stables

Nombreux sont les expérimentateurs, parmi ceux que nous avons cités, tels CIHAL et POSPISIL (56) ou FREEMAN J. PHILLIPS (51) qui ont voulu mettre en évidence l'existence même des carbures stables de titane ou de niobium par observation directe. Parmi les méthodes préconisées par ces auteurs ou par nous-même, citons :

— L'examen radiocristallographique d'un acier fortement stabilisé avec obtention d'un radiogramme DEBYE et SCHERRER des raies caractéristiques des carbures. La méthode présente de grosses difficultés, car le fond continu risque de dissimuler les raies trop ténues des carbures qui représentent toujours une très faible proportion par rapport à l'austenite. L'emploi d'un monochromateur à cristal de quartz taillé et courbé avec concentration superficielle des carbures par dissolution partielle du métal nous a permis d'enregistrer les deux raies les plus intenses, mais nous n'avons pu jusqu'à présent obtenir le radiogramme complet.

— L'obtention d'un spectre au diffracteur électronique sur poudre de carbures isolés obtenue après dissolution complète du métal dans une solution de brome dans l'alcool méthylique (56).

— L'analyse chimique des carbures résiduels après disparition du métal par mise en solution sélective. C'est par cette méthode que des expérimentateurs ont pu vérifier les formules Ti C ou Nb C.

— L'examen microscopique à fort grossissement sans attaque d'aciers stabilisés. Pour que les carbures soient nettement visibles, nous avons opéré après le traitement N de sensibilisation qui avait provoqué après le chauffage prolongé une importante coalescence des carbures.

La figure 20, planche 7, représente deux micrographies que nous avons obtenues après polissage sans attaque au grossissement 1 600 : la micrographie de gauche a été réalisée sur un acier stabilisé au titane Z 10 C N T 1 810 à 0,75 % de titane et celle de droite sur un acier stabilisé au niobium Z 9 C N Nb 1 914 à 0,90 % de niobium. Comme nous pouvons le constater, les deux sortes de carbures stables présentent des aspects analogues.

Chapitre VII

ETUDE DE QUELQUES ACIERS AUSTENO-FERRITIQUES

Dans ce chapitre, nous étudions, pour terminer, un certain nombre d'aciers inoxydables contenant ou non du molybdène et quelques aciers réfractaires au wolfram (tungstène). Tous ces aciers ont en commun une teneur en nickel insuffisante pour obtenir une structure monophasée austenitique. Ils contiennent, par contre, une teneur assez élevée en chrome et parfois du titane et même du niobium, tous éléments alphagènes comme le molybdène et le tungstène.

Ce sont donc des aciers à structure mixte diphasée austeno-ferritique qui proviennent aussi de diverses aciéries et qui présentent tous un ferromagnétisme plus ou moins marqué selon la proportion de ferrite qu'ils contiennent. Ils répondent par exemple aux désignations normalisées : Z 5 C N D 2 008 ou Z 20 C N W 2 007.

7, 1 — **Essais réalisés**

Le tableau XI donne à titre d'exemple quelques extraits des résultats expérimentaux obtenus sur 35 aciers choisis parmi les aciers alpha-gamma que nous avons examinés.

— Tableau XI —

Aciers austeno-ferritiques

N° d'ordre	Composition chimique							Essais de corrosion	
	C	Cr	Mo (W)	Ni	Ti (Nb)	$\frac{Cr+Mo}{C}$	$\frac{Ti+Nb}{C}$	Type	Résultats
649	0,028	20,7	2,65	7,95		833		N	rupture
650	0,027	18,25	2,9	7,5	0,18	783	6,7	N	id.
656	0,041	20,0	2,35	11,6	0,03	545	0,75	R	rupture
								N	id.
657	0,043	20,3	3,1	8,65	0,05	545	1,2	N	O
666	0,043	20,65	0	6,75		481		N	O
667	0,048	19,85	2,75	7,35	0,14	472	2,9	N	O
676	0,057	20,15	2,9	8,7	0,36	405	6,3	N	rupture
677	0,065	17,15	2,15	7,75	(0,75)	297	11,5	N	O
681	0,275	20,2	(2,15)	9,65				N	corrosion générale
683	0,170	18,9	(4,3)	7,55				N	O

La première colonne donne un numéro d'ordre de 649 à 677 figurant sur le tableau complet des essais, les colonnes 2 à 6 concernent la composition chimique, teneurs en carbone, chrome,

molybdène ou wolfram, nickel, titane ou niobium ; la septième colonne donne le rapport de la somme Cr + Mo au carbone ayant servi à classer les aciers suivant les valeurs décroissantes et la huitième colonne le rapport du titane ou du niobium au carbone. Enfin, les colonnes 9 et 10 donnent les résultats des essais de corrosion.

Les 6 aciers réfractaires au wolfram ont été placés en fin de tableau et sont numérotés de 678 à 683.

Le mot rupture indique toutes les éprouvettes qui se sont rompues net dès le début du pliage par manque total d'allongement attestant une fragilité importante.

7,2 — **Interprétation des résultats**

Aucun acier austeno-ferritique n'a été sujet à la corrosion intergranulaire, puisque, ainsi que l'ont indiqué de nombreux auteurs, la vitesse de diffusion du carbone est considérablement plus élevée dans la ferrite que dans l'austenite. Tous les carbures nocifs de chrome et éventuellement de molybdène se sont précipités dans la masse même des plages de ferrite, rendant ainsi l'acier totalement insensible à la corrosion intergranulaire. Les additions de titane ou de niobium s'avèrent alors inutiles, sauf toutefois dans la mesure où ces éléments favorisent l'obtention volontaire de la structure mixte alpha-gamma.

La rupture immédiate de nombreuses éprouvettes s'explique par la fragilisation due à la formation de phase sigma. La formation de cete phase est facilitée par la présence du molybdène ou du tungstène et se produit par maintien prolongé aux températures de sensibilisation qui sont aussi celles de la transformation lente de la ferrite en phase sigma. Par suite, les conclusions auxquelles nous sommes arrivé dans les chapitres précédents ne s'appliquent pas aux aciers austeno-ferritiques.

Chapitre VIII

DE L'ETUDE DE QUELQUES ACIERS INOXYDABLES AU MICROSCOPE ELECTRONIQUE

Parmi les nombreux problèmes que nous nous sommes posé au sujet des aciers inoxydables étudiés au cours du présent travail, la plupart ont pu recevoir une solution expérimentale satisfaisante. Pourtant, en l'absence de moyens appropriés de vérification, nous avons dû renoncer pour quelques-uns de ces problèmes à de telles solutions, ce qui nous a obligé à nous appuyer sur un certain nombre d'hypothèses et notamment sur l'hypothèse de travail que nous avions choisie au début de notre étude, concernant la déchromisation des zones frontières des grains.

Or, de plus en plus, les réalisations techniques en progrès continu permettent de pousser toujours plus avant le domaine de l'investigation expérimentale.

Parmi ces moyens, l'un des plus puissants est sans conteste le microscope électronique qui, grâce à son haut pouvoir séparateur, permet de distinguer des détails d'une vingtaine d'Angströms environ.

Pour compléter notre étude et vérifier les hypothèses faites, nous avons utilisé le microscope TRUB et TAUBER équipé d'un objectif électrostatique pouvant être porté à 60 kV, d'une lentille magnétique intermédiaire et d'un projectif électrostatique. La lentille magnétique permet d'obtenir une variation continue du grossissement dans de très larges limites et de faire ainsi la liaison avec la microscopie optique.

On sait que ce type de microscope électronique (microscope par transmission) ne permet pas l'examen direct des échantillons métalliques, l'objet, en effet, ne devant pas dépasser une épaisseur d'une centaine d'Angströms environ. Toutes les observations ne pourront donc être faites que sur des répliques, sortes de moulages d'épaisseur très faible servant d'intermédiaires entre les échantillons examinés et les micrographies obtenues.

8,1 — **Obtention des répliques**

Nous avons mis en œuvre deux procédés parmi ceux signalés par divers expérimentateurs (62 à 67) avec toutefois une très importante variante :

1 — **Obtention d'une réplique directe au carbone sur les échantillons polis électrolytiquement, puis attaqués ou non.**

Cette méthode consiste à projeter sur la surface de l'échantillon une couche de carbone condensé après vaporisation sous vide, puis à décoller dans un bain électrolytique la réplique obtenue qui est alors recueillie sur grille-support.

La couche de carbone doit être la plus mince possible tout en gardant une bonne résistance mécanique. Une épaisseur de l'ordre de 100 A est considérée comme convenable.

Le bain électrolytique utilisé pour le décollage (68) avait la composition suivante :

Acide perchlorique : 200 cm^3

Alcool éthylique : 800 cm^3.

Le courant employé avait les caractéristiques suivantes :
Tension continue : 24 V
Densité de courant : 5 A/cm²
Durée : 10 s environ.

Nous avons constaté que le décollage s'effectuait dans des conditions très variables : parfois excellentes, d'autres fois très mauvaises, suivant le relief de la surface attaquée.

2 — **Emploi de la méthode de la double empreinte plastique-carbone :**

La plupart des expérimentateurs utilisent aussi, outre les empreintes directes, des répliques plastiques (62) obtenues par étalement sur la surface d'une solution très diluée de matière plastique. Après évaporation du solvant, un ruban adhésif permet de lever la réplique qui reçoit alors dans la méthode de la double empreinte une couche de carbone condensé après vaporisation sous vide. Le décollage final assez délicat permet ensuite de libérer la contre-réplique de carbone par dissolution du plastique.

Parmi les matières utilisées, citons le formvar (66), le collodion en solution à 1 % dans l'acétate d'amyle, des résines et certains dérivés de la cellulose.

Nous avons d'abord utilisé le collodion qui nous a donné d'excellents résultats, mais les répliques obtenues sont très fragiles et partant, difficiles à manier.

Aussi avons-nous essayé une autre méthode qui semble n'avoir jamais été expérimentée par d'autres chercheurs et qui consiste à recouvrir la surface de l'échantillon, non avec une solution diluée, mais directement avec un produit spécial, l'enduit-colle CELLOLAC n° 4 078. L'arrachage du film qui représente une manipulation délicate avec les plastiques dissous devient ici extrêmement simple.

Le décollage de la réplique de carbone s'effectue ensuite dans l'acétate d'éthyle qui dissout le vernis-colle et libère la couche de carbone.

Les deux méthodes : réplique directe au carbone et contre-réplique au carbone sur réplique plastique peuvent être considérées comme équivalentes au point de vue de leur emploi en microscopie électronique.

Aussi les avons-nous utilisées indifféremment. Les micrographies reproduites dans les planches 10 et 11 ont été obtenues par l'une ou l'autre méthode.

Signalons toutefois que la méthode de la double empreinte plastique-carbone que nous avons mise au point présente l'avantage de conserver intacte la surface de l'échantillon, permettant ainsi, éventuellement, d'effectuer un examen stéréoscopique au même point avec des ombrages différents, tandis que le décollage électrolytique de l'empreinte directe au carbone détruit la surface d'examen.

8,2 — **Examen des carbures**

Si certains expérimentateurs ont pu examiner au microscope électronique la forme des carbures isolés après dissolution du métal, tels MAHLA et NIELSEN (69), rares furent les observations des carbures « in situ » à très fort grossissement. La figure 21, planche 10, représente deux carbures isolés dans la masse du grain ; l'un, celui de gauche, est un carbure de chrome ayant un diamètre de 2 microns environ et l'autre, celui de droite, un carbure de titane de dimensions comparables.

Sur le carbure de chrome, nous remarquons un certain nombre de dislocations abruptes qui se traduisent par des lignes ou des taches sombres. En outre, des amorces de spirales de croissance sont nettement visibles en plusieurs points, certaines étant précisément limitées aux dislocations.

Sur le carbure de titane, en plus d'une tache sombre entourée d'un liséré net et indiquant une zone limitée par un ressaut abrupt, nous distinguons sur le contour du carbure un certain nombre de « marches » qui représentent chacune quelques mailles cristallines.

En conséquence, si les carbures apparaissent comme arrondis, nous pouvons en déduire qu'il ne s'agit là que d'une apparence.

L'aspect général laisse aussi supposer que les carbures possèdent une épaisseur faible et se présentent un peu comme de petites feuilles minces, ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux trouvés par MAHLA et NIELSEN.

Autour du carbure, l'austenite laisse apparaître des zones sous tension consécutives à la formation et à la croissance du carbure qui exerce une compression radiale sur le métal environnant.

Ces deux micrographies de carbures ont été obtenues par réplique directe au carbone.

8,3 — **Apparition de la phase sigma**

La microscopie optique permet bien l'observation de la phase sigma en formation au sein de la ferrite, mais non sans de nombreuses difficultés, car, comme nous l'avons vu, seuls des réactifs ou des moyens spéciaux comme le contraste de phase permettent de distinguer la phase sigma des autres phases ou constituants des aciers inoxydables.

La microscopie électronique qui accroît, par contre, considérablement le contraste doit, à priori, donner des résultats intéressants en ce qui concerne la mise en évidence micrographique de la phase sigma.

La figure 22, planche 10, micrographie de gauche, reproduit effectivement un grain de ferrite de très petites dimensions, découvert dans une structure austeno-ferritique et au sein duquel ont pu être observés des cristallites de phase sigma en formation apparaissant en clair sur fond noir. Le contraste entre les deux constituants ferrite et sigma étant très élevé permet de distinguer sans ambiguïté les deux phases.

Remarquons sur cette micrographie la disposition pennée de la phase sigma disposée un peu suivant des ramifications rappelant les arborescences dendritiques.

Nous pouvons, en outre, signaler qu'avant la naissance de la phase sigma sous forme massive se produit une transformation de la ferrite en agrégat formé vraisemblablement de microparticules de phase sigma noyées dans une matrice ferritique résiduelle. L'intérêt de l'observation en microscopie électronique réside dans le fait que ces microparticules ont des dimensions de l'ordre d'un centième de micron, comme le montre la micrographie droite de la figure 22, prise à très fort grossissement.

Ces deux micrographies de phase sigma ont été obtenues par réplique directe au carbone.

8, 4 — **Vérification expérimentale de l'hypothèse de la déchromisation**

L'hypothèse couramment admise de la déchromisation consécutive à la précipitation des carbures de chrome dans les joints des grains a fait l'objet de nombreuses vérifications expérimentales, puisque le microscope optique permet, en général, de déceler la présence des carbures de chrome dans les joints des grains d'austenite.

Pourtant les aciers à bas carbone qui présentent après sensibilisation des traces de corrosion intergranulaire apparaissent au microscope optique exempts de précipitations continues de carbures dans les joints de grains, exactement comme s'ils étaient effectivement indemnes de corrosion.

Il est bien évident que si les joints des grains des aciers qui résistent parfaitement à la corrosion intergranulaire et des aciers corrodables étaient réellement identiques, l'hypothèse de la déchromisation que nous avons utilisée au cours de ce travail devrait être rejetée.

Nous avons donc essayé de lever le doute relatif à cette hypothèse en examinant au microscope électronique des joints de grains d'aciers à bas carbone, les uns indemnes de corrosion, les autres ayant accusé, au contraire, des traces de corrosion.

La figure 23, planche 11, micrographie de gauche, représente précisément un joint intergranulaire d'acier à bas carbone ayant présenté une légère corrosion après attaque électrolytique à l'acide oxalique. Nous voyons nettement dans le joint quelques microcarbures qui ne se trouvent pas seulement à l'intérieur du joint, contrairement à ce qui est généralement admis, mais aussi sur les bords, en partie enchâssés dans la masse du métal et en partie situés à l'intérieur du joint.

Etant données leurs faibles dimensions, ces carbures sont, bien entendu, totalement invisibles en microscopie optique. De telles observations viennent donc confirmer l'hypothèse de la déchromisation des joints consécutive à la précipitation des carbures.

L'examen de la forme des microcarbures observés nous amène aussi à une autre constatation : les carbures situés dans la masse du métal ont une forme générale arrondie, tandis que les carbures précipités dans les joints ou en leur voisinage immédiat ont des formes polyédriques. Nous avons vu qu'en réalité, la forme arrondie n'était qu'apparente et il suffit de dire que les carbures sont limités par des facettes planes. Celles-ci ont des dimensions importantes si la croissance du carbure peut s'opérer librement dans les joints ou, au contraire, des dimensions de quelques distances réticulaires si la croissance est gênée par la résistance du métal entourant le carbure.

8,5 — Examen des joints

En microscopie optique, les joints attaqués sont visibles sur les micrographies aussi bien après essai accéléré de corrosion qu'après attaque chimique ou électrolytique de la surface.

Par contre, en l'absence d'attaque, la plupart des surfaces métalliques polies et spécialement celles des aciers inoxydables apparaissent uniformément blanches ou colorées. Si nous admettons que les joints n'ont pu être mis en évidence par suite d'un manque de contraste, il paraît utile d'essayer de les rendre visibles au moyen du microscope électronique. La figure 23, planche 11, micrographie de droite, représente un joint entre deux grains d'austenite. Totalement invisible en microscopie optique, ce joint apparaît nettement distinct sur la micrographie.

Un des bords semble beaucoup mieux marqué que l'autre. Ce phénomène est dû à un effet d'ombrage au moment de la vaporisation de la couche de carbone, l'échantillon ayant été disposé obliquement par rapport aux directions suivies par les particules de carbone projetées à partir de l'arc.

Les deux micrographies de la figure 23 ont été prises sur réplique directe au carbone.

Enfin la figure 24, planche 11, représente un joint cohérent (joint de mâcle ou joint de sous-structure de polygonisation) exempt de carbures et obtenu par la méthode de la double empreinte plastique-carbone. Nous voyons nettement de part et d'autre du joint la structure cristalline formée d'alignements parallèles représentant les assises des couches atomiques, le plan d'examen étant oblique par rapport aux plans (100) du cristal. Une autre famille d'alignements correspondant à des plans de glissement principaux est aussi visible sur la micrographie.

Nous remarquons, en outre, que ces alignements ne sont pas dans le prolongement l'un de l'autre de part et d'autre du joint, mais effectuent une rotation d'un angle de quelques degrés. Enfin, certains alignements s'arrêtent sur le joint, indiquant ainsi l'existence d'une série de dislocations-coins réparties de place en place tout le long du joint (70).

8,6 **Conclusion**

Le microscope électronique, grâce à son haut pouvoir séparateur, nous a permis de compléter utilement l'étude des aciers inoxydables austenitiques. Nous avons pu ainsi obtenir des micrographies de carbures « in situ », de phase sigma en formation, de joints de grains avec carbures et de joints cohérents à plans réticulaires et à dislocations visibles, dans des conditions irréalisables en microscopie optique par suite de la finesse des détails qu'il était nécessaire de résoudre.

Nous avons pu, en outre, apporter une vérification expérimentale supplémentaire à l'hypothèse de travail que nous avions choisie et qui concernait la déchromisation des zones frontières entourant les joints des grains et contenant des carbures de chrome précipités en chaîne.

CONCLUSION GENERALE

Au cours du présent travail, nous avons tenté d'apporter quelques éclaircissements dans la connaissance complexe des aciers inoxydables austenitiques, en particulier sur leur possibilité de **Corrosion intergranulaire.**

Aux fins de déterminer l'influence des dits éléments constitutifs, nous avons été amené à étudier de nombreux échantillons. L'examen de près de 700 aciers de compositions variées a montré qu'aucun fait ne venait contredire notre hypothèse de travail, à savoir que le chrome — et éventuellement le molybdène — forment avec le carbone des carbures qui précipitent principalement dans les joints normaux et non, ou très peu, dans les joints de mâcles. Il se produit ainsi une déchromisation des frontières pouvant entraîner un abaissement considérable de la résistance à la corrosion des zones ainsi appauvries en chrome.

La cause plus éloignée de cette déchromisation est due à la faible vitesse de diffusion du chrome, élément alphagène, dans l'austenite, ce qui empêche le métal adjacent aux carbures de se « rechromiser » avec une rapidité suffisante. Certains expérimentateurs ont effectivement réussi après des durées de l'ordre de plusieurs semaines à réimmuniser par diffusion du chrome des aciers fortement sensibilisés à la corrosion intergranulaire, et qui présentaient pourtant dans les joints des alignements continus de carbures indésirables.

Etant donnée l'importance pratique des phénomènes de corrosion, nous avons étudié tous les remèdes connus pour éviter dans les joints intergranulaires la formation continue de carbures nocifs. C'est ainsi que nous avons successivement examiné l'influence de la teneur en carbone, l'élévation de la teneur en chrome ou en molybdène avec maintien de la structure austenitique par élévation parallèle concomitante de la teneur en nickel, la fixation du carbone par un élément stabilisant en enfin, l'obtention d'une structure mixte austeno-ferritique.

Dans ce dernier cas, à cause de la présence de ferrite, l'immunisation obtenue s'explique de façon différente : le chrome ou le molybdène isomorphes de la ferrite diffusent facilement dans cette phase et leurs carbures s'y concentrant préférentiellement, il ne se produit plus de déchromisation dangereuse, ni dans la ferrite, ni dans les joints de l'austenite.

Ces recherches supposaient une étude préalable des structures : c'est ce que nous avons d'abord fait dans un 1er chapitre. En conclusion de celui-ci, nous avons proposé un diagramme Fe—Ni—Cr entièrement remanié destiné à remplacer les diagrammes de Maurer actuellement en usage, et après une étude radiocristallographique,une formule également remaniée permettant d'apprécier quantitativement le degré de métastabilité des austenites et représentant mieux les faits que la formule de POST et EBERLY.

Dans un 2^{e} chapitre, concernant la sensibilisation des aciers inoxydables, nous avons montré que le traitement optimum était le traitement normal dit traitement N consistant en un chauffage à 700° suivi d'un refroidissement contrôlé très lent.

Les facteurs qui interviennent dans la corrosion intergranulaire et le classement des divers degrés de corrosion sont étudiés dans le chapitre 3.

Dans les 4^{e}, 5^{e} et 6^{e} chapitres, nous avons procédé successivement à l'étude des aciers inoxydables ordinaires et faiblement alliés, des aciers au molybdène et des aciers stabilisés au titane ou au niobium.

Pour tenter de déterminer le rôle joué par les différents facteurs qui interviennent, nous avons été conduit à entreprendre une étude statistique ayant porté sur près de 600 échantillons divers. En particulier, nous avons étudié l'incidence de la grosseur du grain et posé la formule suivante :

$$C_m = 0{,}005 \sqrt{\frac{G-1}{2}} (Cr + Mo - 17) + \frac{Ti}{4} + \frac{Nb}{7{,}75} + 0{,}015$$

dans laquelle C_m est la limite supérieure du carbone qui ne doit pas être dépassée pour obtenir l'insensibilisation de l'acier à la corrosion intergranulaire. L'équivalence du molybdène au chrome a fait l'objet du 5e chapitre.

Malgré le grand nombre de nos essais, nous n'avons fait qu'effleurer certains domaines, comme par exemple celui de l'influence de l'azote qui possède à dose infinitésimale une action gammagène marquée.

Si nous sommes soin d'avoir épuisé le problème de la corrosion intergranulaire, nous pensons toutefois avoir apporté une contribution à l'appréciation de celle-ci et montré l'importance de la méthode statistique comme moyen de travail.

PLANCHE I

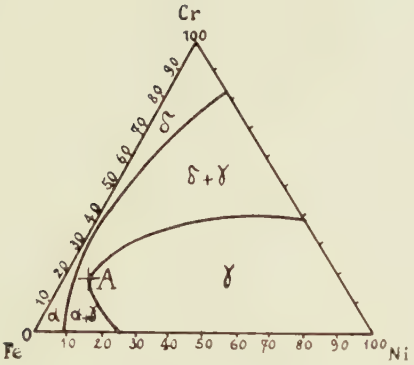


Fig. 1. Diagramme ternaire Fe-Ni-Cr.
Coupe isotherme à 20°.
Phases : Ferrite alpha ou delta, austenite gamma.

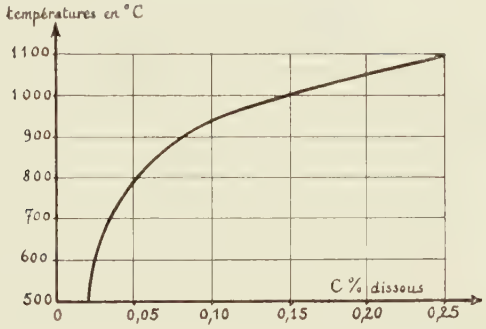


Figure 10. Courbe de solubilité du carbone dans l'austenite.

Diagramme de Maurer

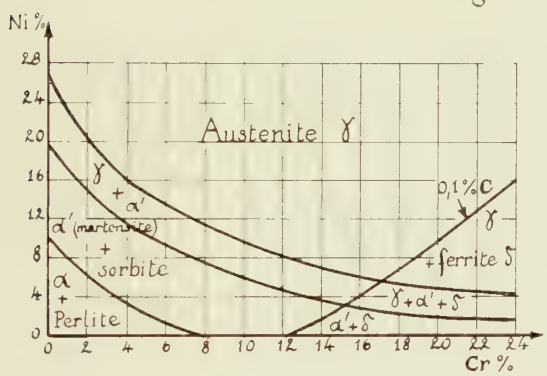


Figure 3. Hochmann.

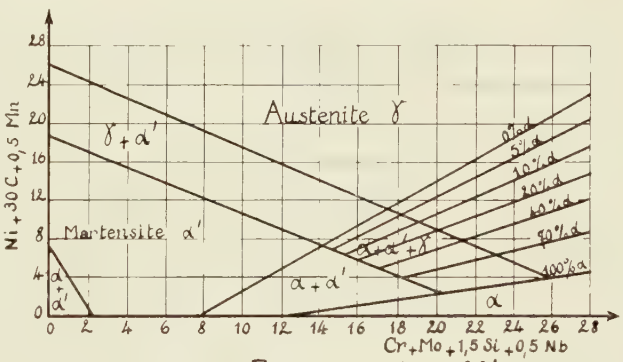


Figure 4. Schäffler.

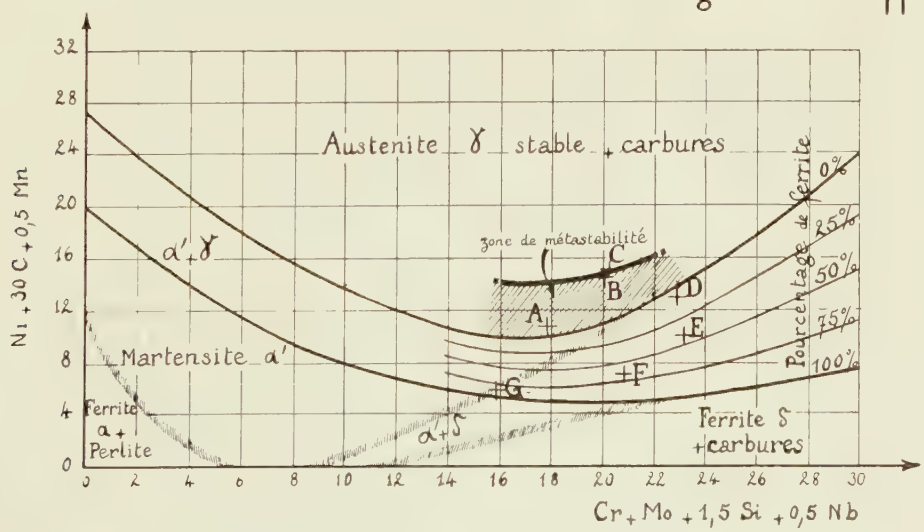
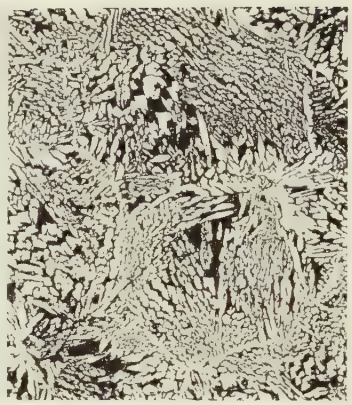


Figure 5 - Diagramme Fe-Ni-Cr proposé.

PLANCHE 2

Structure entièrement austenitique



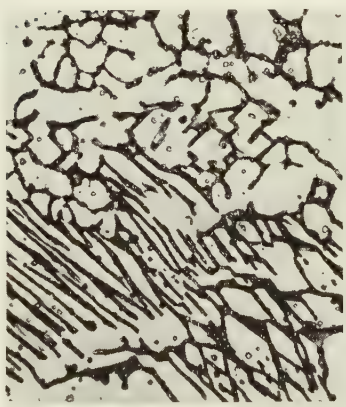
Structure mixte austeno-ferritique

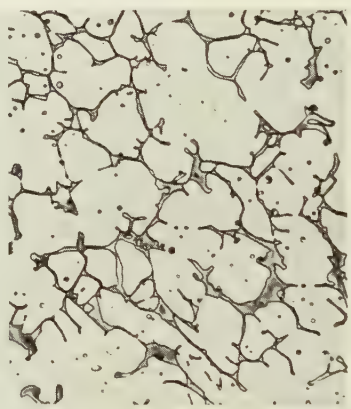
Figure 2

Micrographies-types d'aciers inoxydables

D

Z 5 C N D 2010



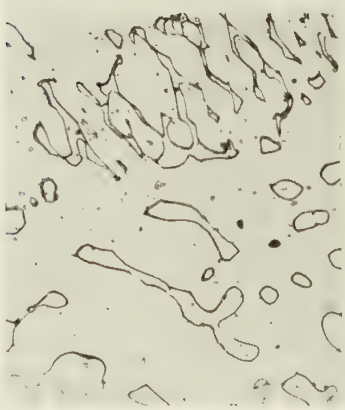


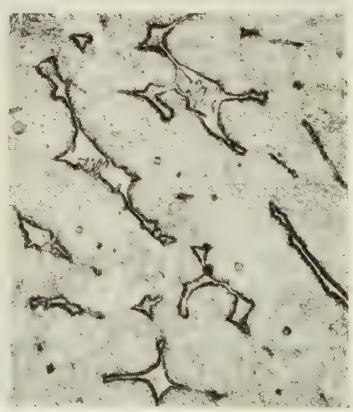
E

Z 5 C N D 2008

F

Z 5 CN Nb 2004





G

Z 10 C N 1502

Figure 6

Micrographies au grossissement 200
d'aciers au chrome-nickel à structure mixte
D.E.F : austenite-ferrite delta - G : martensite-austenite

PLANCHE 3

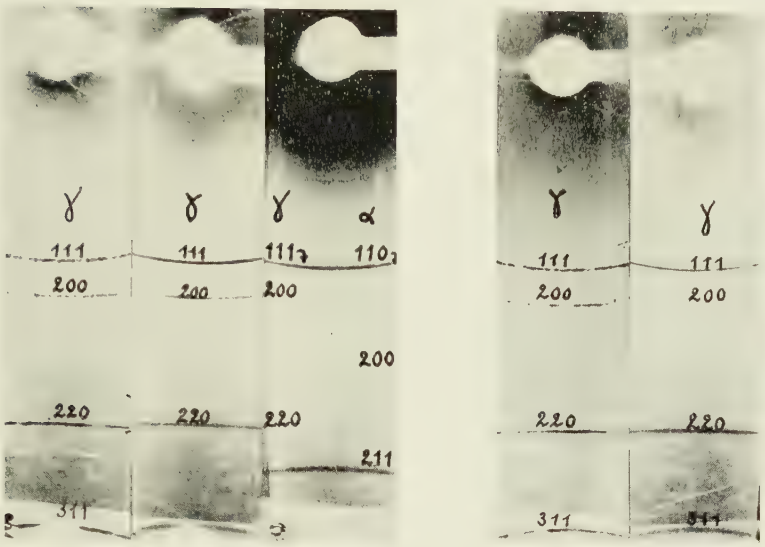


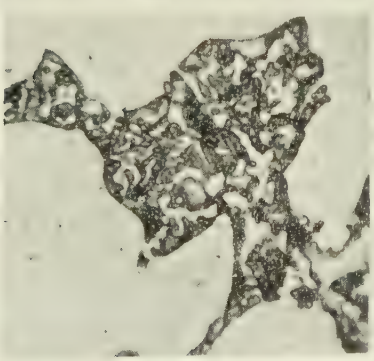
Figure 8 - Radiogrammes d'aciers inoxydables

- de gauche à droite, acier Z 3 C N 1810 hypertrempé, faiblement écroui, puis fortement écroui : apparition des raies de la phase alpha cubique centrée. - A droite, acier Z 5 CND 1814 hypertrempé et fortement écroui : austenite stable.

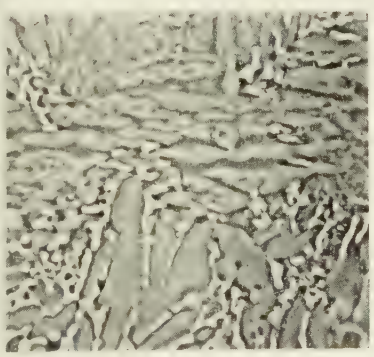
Anticathode de fer : 80 kV

Figure 7

Dislocations dans des grains d'austenite écrouie
acier 27 C N 1810
g = 100



g = 1600 - Attaque électrolytique



g = 800 - Contraste de phase

Figure 9

Détection micrographique de la phase sigma

PLANCHE 4

Figure 11

Aciers sensibilisés

(de gauche à droite)

g = 100 - Acier Z 10 C N 1808

g = 400 - Acier Z 5 C N 1810 - polissage et attaque électrolytiques

g = 400 - même acier, contraste de phase, sans attaque

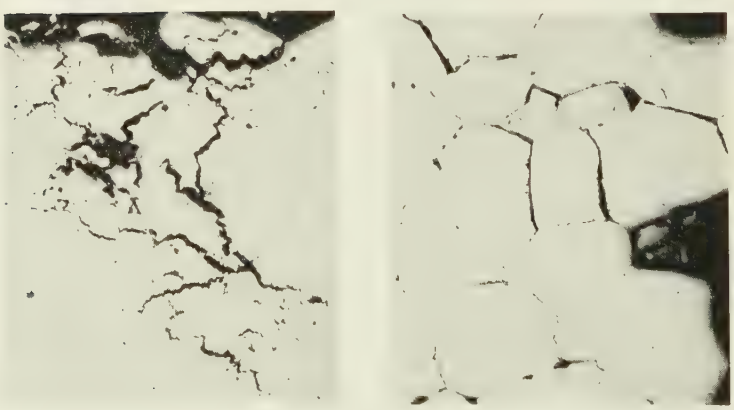


Figure 14 - g = 100

Aspects micrographiques de la corrosion

PLANCHE 5

Figure 12

Degrés de corrosion

Figure 13

Eprouvettes après pliage

grossissement 5

- Absence totale de corrosion
- Corrosion intense
- Corrosion traversante destructrice

PLANCHE 6

Figure 15

Aciers 18-8 ordinaires et 18-10 à bas carbone

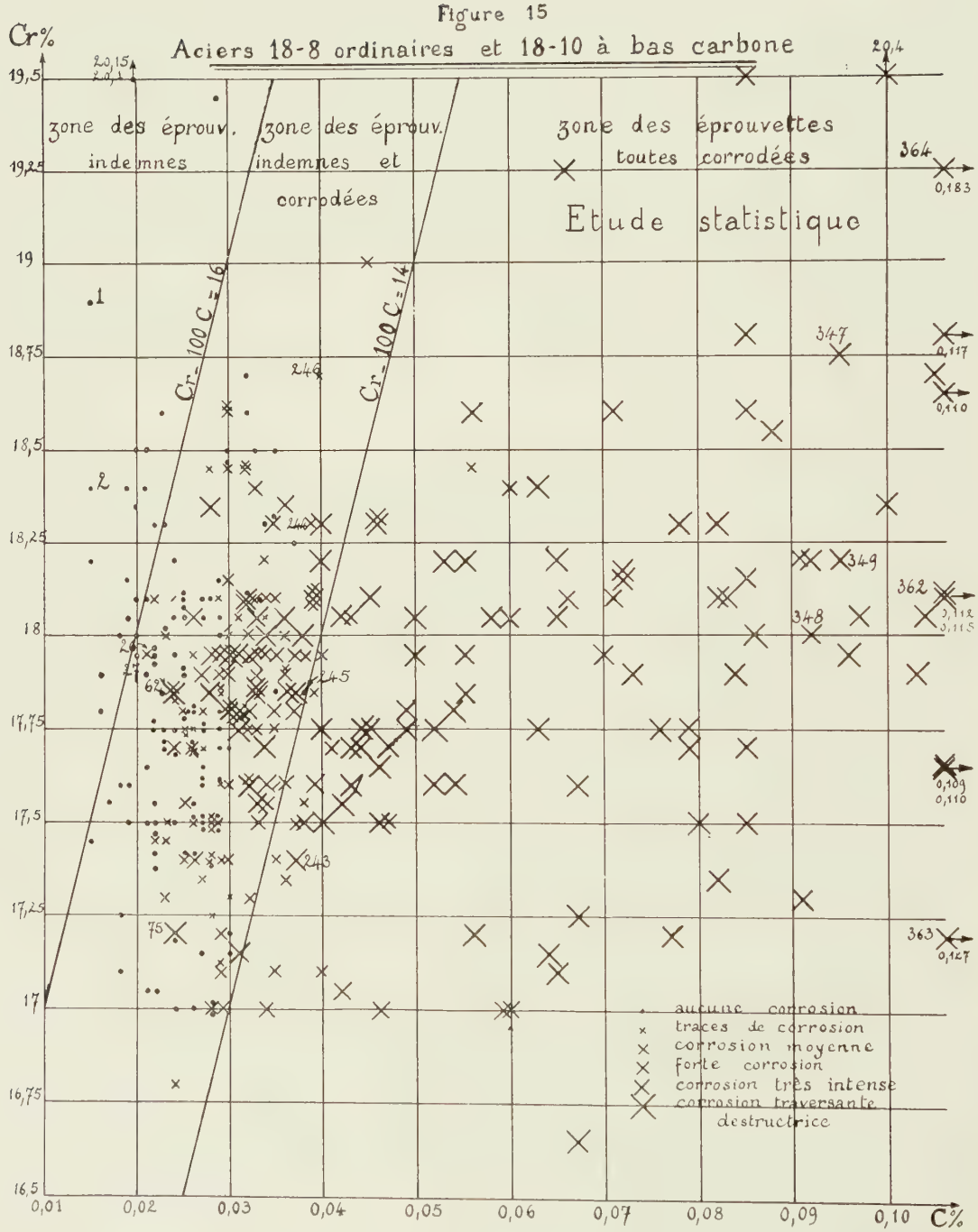


PLANCHE 7

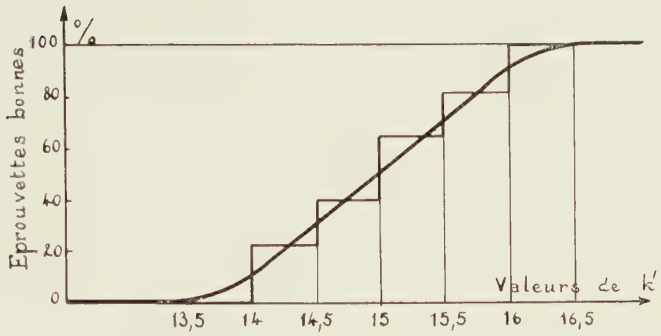


Figure 16 - Etude statistique -

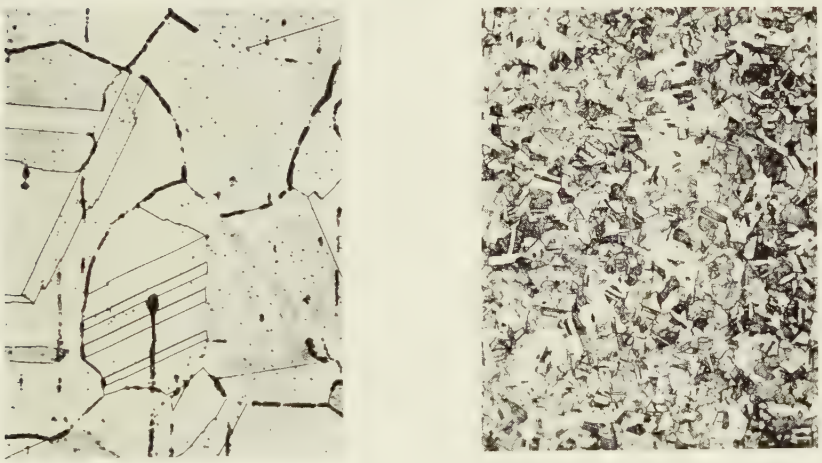


Figure 17

Aciers 18-8 à 0,030 % de carbone - g = 100

à gauche : indice 1 — à droite : indice 7

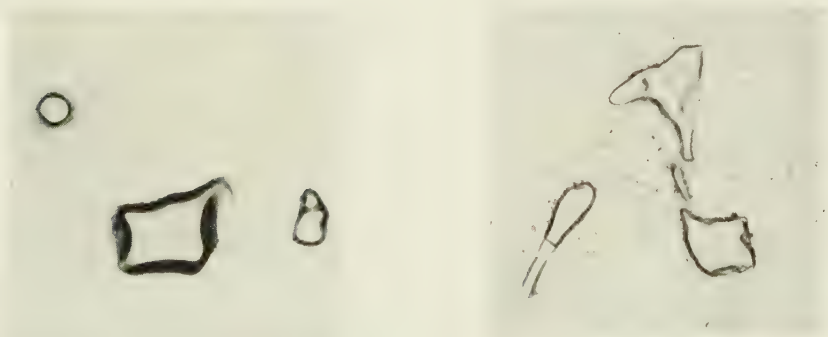


Figure 20

Carbures stables

à gauche, TiC — à droite, NbC
polissage sans attaque - g = 1600

PLANCHE 8

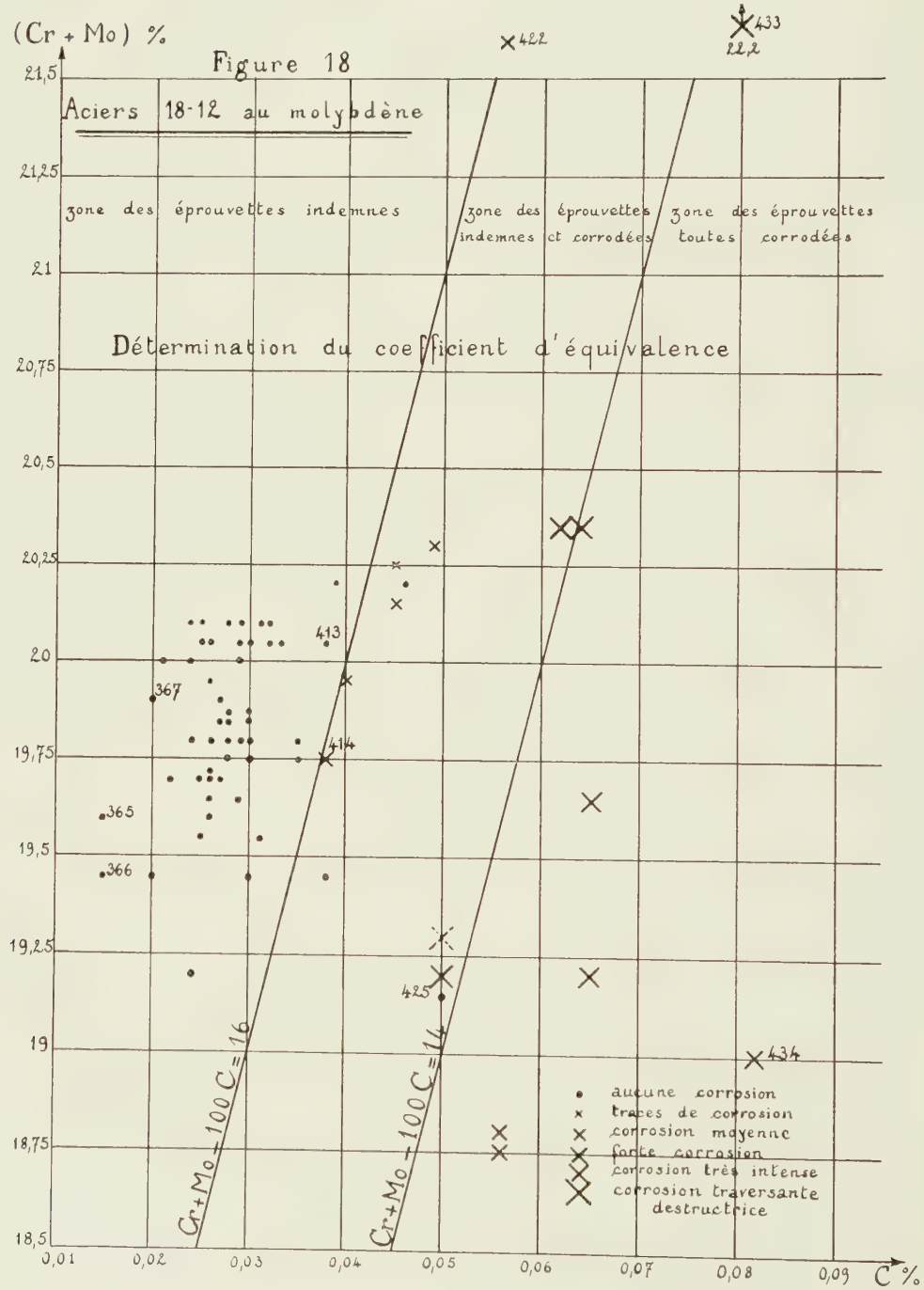

(Cr + Mo) %
Figure 18
Aciers 18-12 au molybdène
zone des éprouvettes indemnes
zone des éprouvettes indemnes et corrodées
zone des éprouvettes toutes corrodées
Détermination du coefficient d'équivalence
422
433
22,2
413
367
414
365
366
425
434
Cr+Mo=100 C=16
Cr+Mo=100 C=14
aucune corrosion
traces de corrosion
corrosion moyenne
forte corrosion
corrosion très intense
corrosion traversante destructrice
21,5
21,25
21
20,75
20,5
20,25
20
19,75
19,5
19,25
19
18,75
18,5
0,01
0,02
0,03
0,04
0,05
0,06
0,07
0,08
0,09
C %

PLANCHE 9

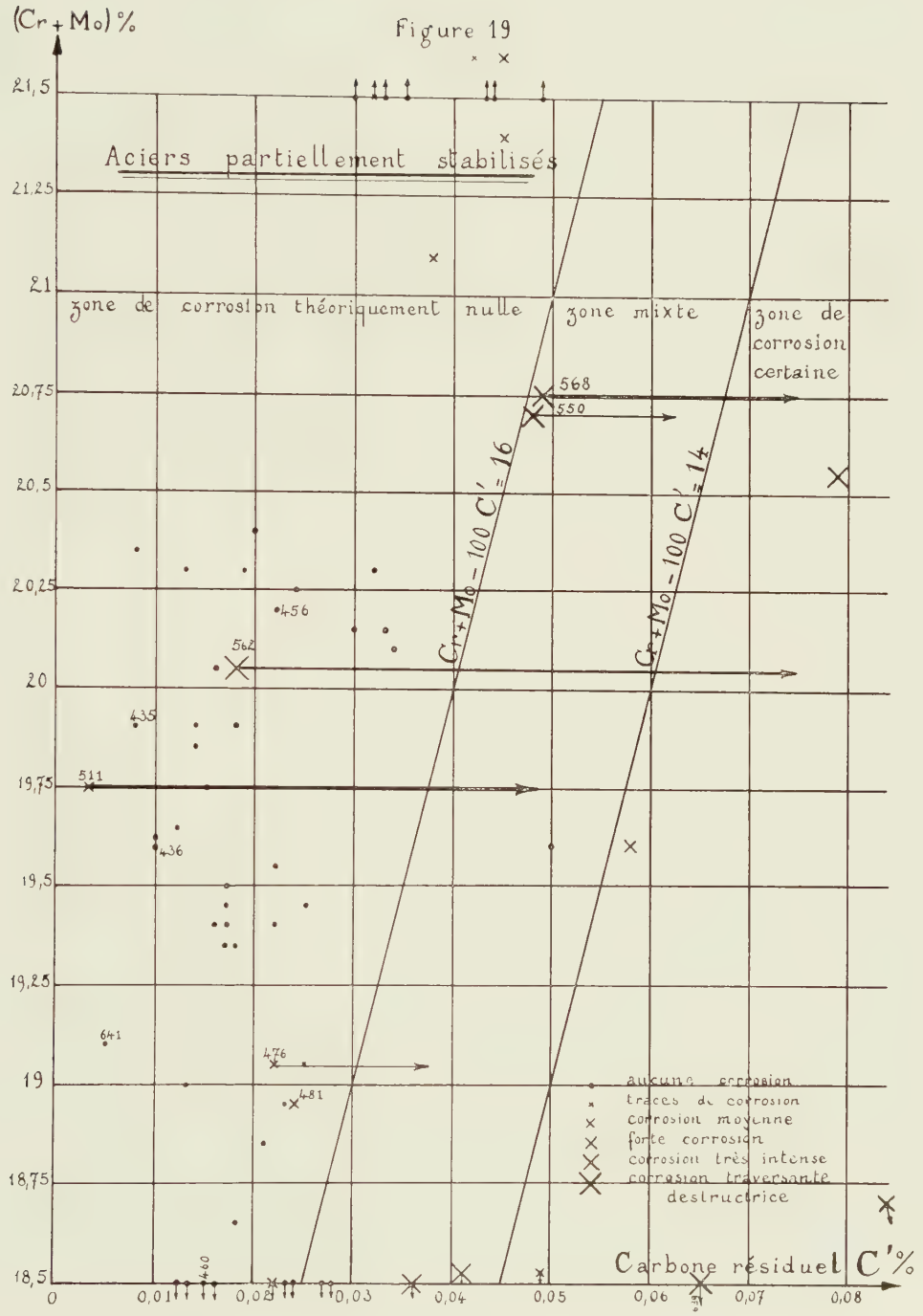
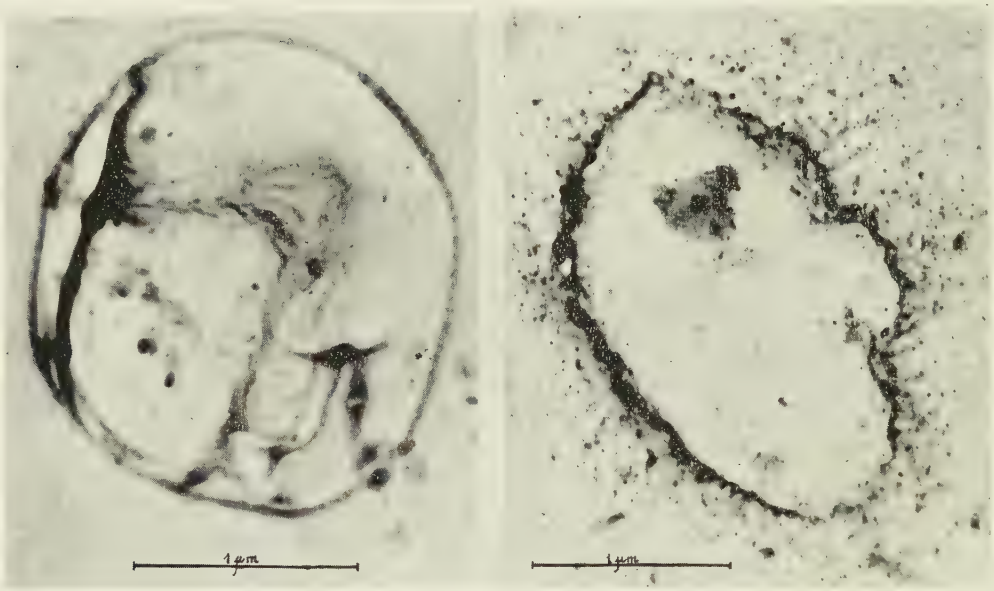

(Cr + Mo) %
Figure 19
Aciers partiellement stabilisés
zone de corrosion théoriquement nulle
zone mixte
zone de corrosion certaine
Cr + Mo - 100 C' = 16
Cr + Mo - 100 C' = 14
568
550
562
456
435
511
436
641
476
481
460
aucune corrosion
traces de corrosion
corrosion moyenne
forte corrosion
corrosion très intense
corrosion traversante destructrice
Carbone résiduel C'%
21,5
21,25
21
20,75
20,5
20,25
20
19,75
19,5
19,25
19
18,75
18,5
0
0,01
0,02
0,03
0,04
0,05
0,06
0,07
0,08

PLANCHE IO

Micrographies électroniques



Carbure de chrome

Carbure de titane

Figure 21

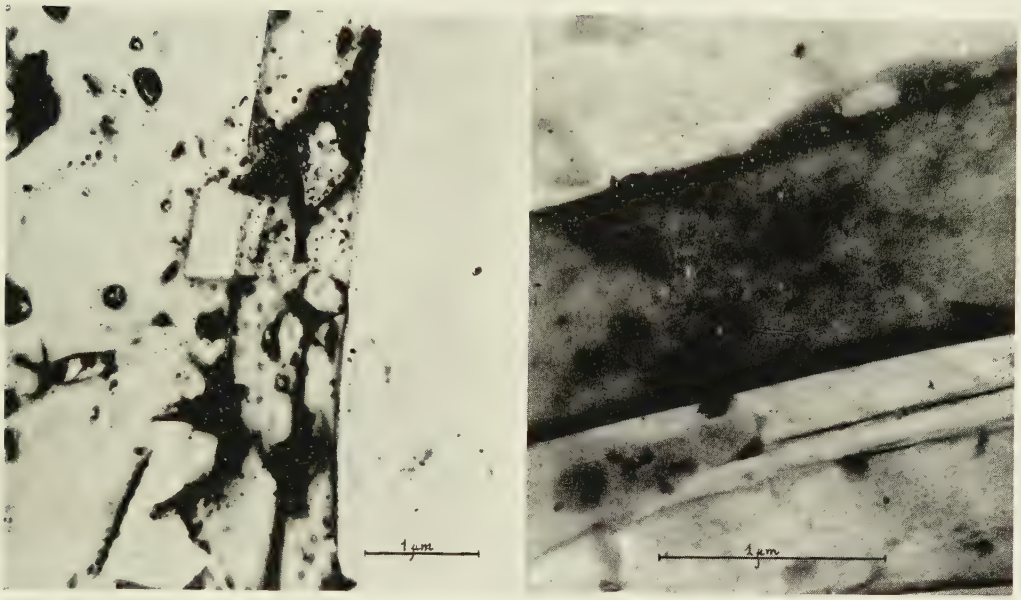
Carbures

Figure 22

Phase sigma en formation

PLANCHE II

Micrographies électroniques



après attaque

sans attaque

Figure 23

Joints intergranulaires

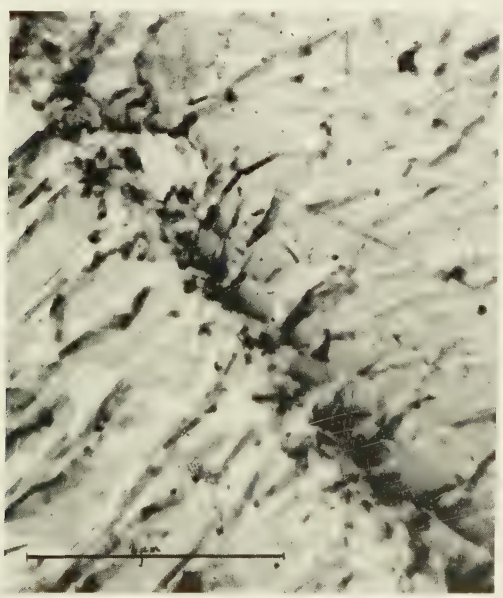


Figure 24

Joint cohérent

BIBLIOGRAPHIE

1 — L. COLOMBIER et J. HOCHMANN —
Aciers inoxydables — Aciers réfractaires.
Dunod 1955 —

2 — Traité de Chimie générale — PASCAL —
Les alliages, par A. PORTEVIN.

3 — J. HOCHMANN —
Contribution à l'étude du comportement à chaud des aciers austenitiques et austeno-ferritiques dérivant du type 18—8 —
Revue de Métallurgie 1948.
Aciers austenitiques à structure austeno-ferritique.
Revue du nickel 1950.

4 — SCHAEFFLER —
Constitution diagram for stainless steel weld metal —
Metal Progress 1949.

5 — Jean GELAIN —
Détermination sur une micrographie de la proportion et de la répartition des constituants —
Fonderie — mai 1956.

6 — P. BASTIEN et J. DEDIEU —
Réactions se produisant par écrouissage et revenu dans les aciers 18—8 à bas carbone.
Génie Civil 1950.

7 — F. K. BLOOM, G. N. GOLLER et P. G. MABUS —
Les caractéristiques du durcissement par écrouissage en compression de l'acier inoxydable.

8 — N. A. ZIEGLER et P. H. BRACE —
Durcissement de l'acier inoxydable austenitique par travail mécanique...
Proc. A. S. T. M. 50 (1950).

9 — E. S. MACHLIN et M. COHEN —
Mode isothermique de transformation martensitique —
J. Metals 4 (1952).

10 — G. H. EICHELMAN Jr et F. C. HULL —
Effet de la composition sur la température de transformation spontanée de l'austenite en martensite dans l'acier inoxydable type 18—8.
Trans. A. S. M. 45 (1953).

11 — C. V. POST et V. S. EBERLY —
Stability of austenite in stainless steels —
Trans. Amer. Soc. for Metals. vol. 39 (1947).

12 — Sensibilité aux criques des dépôts de métal soudé en acier inoxydable au Ni-Cr —
Metal Progress 1946.

13 — H. OLSSON — WERME —
Formation de la phase sigma dans les aciers inoxydables —
« Jerkont. Ann ». — Svrg 1956.

14 — The formation of sigma phase in duplex Cr—Ni—Mo corrosion resisting steels —
The occurence and some effects of sigma phase in Mo bearing Cr—Ni austenitic steel —
J. of the Iron and Steel Institute 1948.

15 — E. C. BAIN et W. E. GRIFFITHS —
Introduction aux alliages Fe—Ni—Cr —
Trans. Am. Inst. Min. Met. Engrs 75 (1927).

16 — P. CHÉVENARD —
Recherches expérimentales sur les alliages de fer, de nickel et de chrome —
Travaux et mémoires du Bureau international des Poids et Mesures 17 (1927).

17 — F. WEVER et J. W. JELLINGHAUS —
Le système à 3 constituants fer-nickel-chrome —
Mitt. K. — Wilh. — Inst. Eisenforschung 13 (1931).

18 — Changes in austenitic Cr—Ni steels during exposures at 595° to 925°.
Trans. Am. Soc. for Metals, vol. 39 (1947).

19 — ERIKSSON —
Recherches aux rayons X sur le système fer-chrome-azote.
Jern-kontor. Ann. 118 (1934).

20 — X ray identification of sigma phase in 25—20 Cr—Ni stainless.
Metal Progress — 1948.

21 — E. R. JETTE et F. FOOTE —
Le système d'alliages Fe—Cr.
Metals and alloys 1936.

22 — A. J. COOK et F. W. PONES —
Le constituant fragile du système fer-chrome (phase sigma) —
J. Iron and Steel Inst. 1943.

23 — P. SCHAFMEISTER et R. ERGANG —
Le diagramme d'équilibre Fe—Ni—Cr au point de vue spécial de l'élément de structure fragile apparaissant après un recuit de longue durée —
Archiv. Eisenhüttenwesen 1939.

24 — W. P. REES, B. D. BURNS et A. J. COOK —
Constitution des alliages Fe—Ni—Cr entre 650° et 800° C.
J. Iron and Steel Inst. 1949.

25 — M. E. NICHOLSON, C. H. SAMANS et F. J. SHORTSLEAVE —
Limites de composition de la formation de sigma dans les aciers au Ni—Cr à 650° C —
Trans. Am. Soc. for Metals 1952.

26 — H. BUCHHOLTZ, H. KRAECHTER et F. KRAEMER —
Formation et caractéristiques de la ferrite delta et phase sigma dans les aciers austenitiques chrome-nickel.
Archiv. Eisenhüttenw. — 1953.

27 — J. I. MORLEY et H. W. KIRKBY —
La formation de la phase sigma dans les aciers duplex nickel-molybdène résistant à la corrosion.
J. Iron and steel Inst. 1948.
Sigma phase embrittlement in 25 Cr—20 Ni heat — resisting steels —
J. Iron and Steel Inst. 1952.

28 — J. J. GILMAN, P. K. KOH et O. ZMESKAL —
Formation de ferrite delta et son influence sur la formation de sigma dans un acier réfractaire forgé —
Trans. Am. Soc. Metals 1949.

29 — Affaiblissement de la résistance à la corrosion des aciers inoxydables austenitiques du fait de la présence de l'aluminium.
Iron Age, août 1950.

30 — A. J. LENA, et W. E. CURRY —
L'effet de l'écrouissage et de la recristallisation sur la formation de la phase sigma dans les aciers austenitiques inoxydables de grande stabilité —
Trans. Am. Soc. Metals 1955.

31 — K. W. J. BOWEN et T. P. HOAR —
Modifications de phases associées avec la formation de sigma dans l'acier Cr—Ni—Mo—Ti 18—8—3—1 —
Proc. First World Met. Congress, 1951.
La séparation électrolytique et quelques caractéristiques de l'austenite et de la phase sigma dans un acier chrome-nickel-molybdène-titane —
Trans. Am. Soc. Metals 1953.

32 — F. BRAUMANN et H. KRAECHTER —
Mode de formation de la phase sigma dans l'acier à 18 % Cr, 2 % Mo et 10 % Ni —
Archiv. Eisenhüttenw. 1954.

33 — H. C. VACHER et C. J. BECHTOLDT —
Relations de ferrite delta-austenite et formation de carbures et de phases sigma et khi dans les aciers à 18 % Cr, 8 % Ni et 3,5 % Mo —
J. Res. Nat. Bureau of Standards, 1954.

34 — K. KUO —
Métallographie de la ferrite delta — 4e partie : Décomposition de la ferrite delta entre 650° et 1 000° dans les aciers à bas carbone résistant à la corrosion Cr—Ni—Mo type 18—10—3 —
J. Irond and Steel Inst. 1955.

35 — H. T. SHIRLEY —
Caractéristiques de microstructure de la corrosion acide dans les aciers à 18 % Cr, 8 à 14 % Ni, 3 % Mo —
J. Iron and Steel Inst. 1953.

36 — La formation et quelques effets de la phase sigma dans un acier Cr—Ni—Mo austenitique —
J. Iron and Steel Inst. 1948.

37 — Etudes expérimentales sur l'acier coulé au Cr—Ni résistant à la corrosion et recherches particulières sur la phase sigma —
R. T. SULZER 1949.

38 — D. P. SCHOEMACKER et B. G. BERGMAN —
Structure cristalline de la phase sigma —
J. Am. Chem. Soc. 1950.

39 — E. J. DULIS et G. V. SMITH —
Identification et mode de formation et de redissolution de la phase sigma dans les aciers austenitiques chrome-nickel —
A. S. T. M. Spec. Techn. Publ. 1951.

40 — J. J. GILMAN —
Attaque électrolytique des aciers à phase sigma —
Trans. Am. Soc. Metals 1952.

41 — Aetzverfahren für hochlegierte Cr und Cr—Ni Stähle zum Nachweis von Austenit, Ferrit, Sigmaphase und Karbiden —
Archiv. für das Eisenhüttenwesen 1955.

42 — P. A. JACQUET —
Introduction à l'étude et à l'emploi du polissage électrolytique des métaux et alliages —
Métaux 1943.

43 — K. BUNGARDT et H. SYCHROVSKY —
Relation entre la structure et le fluage des aciers au Cr—Mo—Ni —
Stahl und Eisen 1955.

44 — ERNEST H. WYCHE —
Behaviour of 18—8 Ti stabilized stainless steel —
Iron Age 1946.

45 — H. A. PRAY —
Corrosion intergranulaire des aciers moulés inoxydables austenitiques — Journées de la corrosion —
Revue de Métallurgie 1948.

46 — SAMUEL J. ROSENBERG et JOHN H. DARR —
Stabilization of austenitic stainless steel —
Journal of Research of National Bureau of Standards 1948.

47 — E. H. SCHMIDT —
Low temperature impact of annealed and sensitized 18—8 —
Metal Progress.

48 — LESTER F. SPENCER —
Stainless steels —
Steel processing 1947.

49 — J. BLETON, J. BLANOT et P. BASTIEN (Le Creusot) —
Etude statistique de la résistance à la corrosion dans le sulfate de cuivre acide de l'acier à 18 % de chrome et 8 % de nickel.
Journées métallurgiques d'automne 1950.

50 — Instruction d'Indret n° 47 relative aux aciers inoxydables —

51 — FREEMAN J. PHILLIPS —
Quantitative exaluation of intergranular corrosion of 18—8 Ti steels —
Trans. of the Amer. Soc. for Metals, vol. 39 (1947).

52 — Instruction d'Indret n° 94 (1957).

53 — W. O. BINDER, C. M. BROWN et RUSSEL FRANKS —
Resistance to sensitization of austenitic Cr—Ni steels of 0,03 % max. carbon content —
Trans. of the Amer. Soc. for Metals, vol. 41 (1949).

54 — CARNEGIE Illinois Steel Corporation, filiale de l'U. S. Steel —
« Marine Engineering » février 1950.

55 — Mesure de la grosseur du grain —
N F A 04 — 102.

56 — V. CIHAL et R. POSPISIL —
Influence du titane sur la résistance à la corrosion intergranulaire des aciers inoxydables à 18 % Cr et 9 % Ni —
Hutnické Listy — Cskslv. XI (1956).

57 — Stainless steels for turbine blading —
Engineering 1945.

58 — Aperçu sur la soudabilité des aciers non alliés ou faiblement alliés —
E S A B Revue n° 2, 1956.

59 — R. POSPISIL et R. STEFEC —
Hutnické Listy 11 (1956).

60 — F. H. KEATING —
Welder 22 (1953).

61 — Effect of stabilizing and stress relief heat treatment of 18—8 —
Steel (1947).

62 — H. MAHL —
Metallwirtschaft. 19—1940 et 33 — 1941.
Zeitung Technische Physik 21 — 1940.

63 — J. HILLIER et E. G. RAMBERG —
Zeitung angew. Physik 1950.

64 — V. E. COSSLETT — Londres 1951 —
Practical Electron Microscopy —

65 — J. PLATEAU, G. HENRY et C. CRUSSARD —
Congrès international de Microscopie électronique —
Liège 1956.

66 — ROGER DARGENT —
Films supports et techniques d'empreintes en microscopie électronique —
Métaux — Corrosion — Industries, avril 1957.

67 — W. PITSCH, G. HENRY et J. PLATEAU —
Comparaison de quelques techniques de répliques en métallographie électronique —
Métaux — Corrosion — Industries, février 1957.

68 — A. L. DE SY et H. HAEMERS —
Elektrolytisches Schnellverfahren zum Aetzpolieren von Metallschliffen —
Stahl und Eisen 1941.

69 — E. M. MAHLA et N. A. NIELSEN —
Trans. A. S. M. 1951.

70 — W. T. READ —
Dislocations in crystals — 1957.

PLAN DE L'ETUDE

Introduction —

Chapitre I — De la stabilité des austenites :

1,1 — Diagramme fer-nickel-chrome
1,2 — diagramme de MAURER
1,3 — Pseudo-martensite d'écrouissage
1,4 — Formule de POST et EBERLY
1,5 — La phase sigma
1,6 — Conclusion

Chapitre II — Du traitement de sensibilisation :

2,1 — Traitement d'hypertrempe
2,2 — Température de sensibilisation
2,3 — Durée du traitement de sensibilisation
2,4 — Essais effectués
2,5 — Aspects micrographiques
2,6 — Conclusion

Chapitre III — Essais de corrosion intergranulaire :

3,1 — Composition du réactif
3,2 — Durée d'attaque
3,3 — Norme américaine relative aux essais sur joints soudés
3,4 — Degrés de corrosion
3,5 — Aspects micrographiques de la corrosion
3,6 — Conclusion

Chapitre IV — Etude des aciers 18—8 ordinaires et 18—10 à bas carbone :

4,1 — Essais réalisés
4,2 — Interprétation immédiate des résultats
4,3 — Emploi de la méthode statistique
4,4 — Influence de la grosseur du grain
4,5 — Conclusion

Chapitre V — Etude des aciers 18—12 au molybdène :

5,1 — Essais réalisés
5,2 — Interprétation des résultats
5,3 — Détermination du coefficient d'équivalence par l'étude statistique
5,4 — Influence de la grosseur du grain

Chapitre VI — De la stabilisation des aciers inoxydables :

6,1 — Influence de l'élément stabilisant

6,2 — Traitement d'immunisation

6,3 — Essais réalisés

6,4 — Etude des aciers théoriquement immunisés

6,5 — Etude des aciers partiellement stabilisés

6,6 — Critère de la grosseur du grain

6,7 — Détection des carbures stables

Chapitre VII — Etude de quelques aciers austeno-ferritiques :

7,1 — Essais réalisés

7,2 — Interprétation des résultats

Chapitre VIII — De l'étude de quelques aciers inoxydables au microscope électronique :

8,1 — Obtention des répliques

8,2 — Examen des carbures

8,3 — Apparition de la phase sigma

8,4 — Vérification expérimentale de l'hypothèse de la déchromisation

8,5 — Examen des joints

8,6 — Conclusion

Conclusion Générale

Bibliographie

Deuxième Thèse :

Propositions données par la Faculté :

LES DISLOCATIONS DANS LES RÉSEAUX CRISTALLINS.

VU :

Le Directeur de la Thèse :

MAX SCHMITT

VU ET APPROUVÉ :

Rennes, le 16 Mai 1959

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
Président du Jury

HENRI LE MOAL

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Rennes, le 20 Mai 1959

Le Recteur de l'Académie de Rennes :

P. HENRY